



Introducción a los ferroeléctricos cerámicos

Trabajo de Fin de Grado



Presentado como requisito para optar al título de
Graduado en Física

Memoria realizada por Víctor Manuel Dorta Dorta

Tutores: Dra. Cristina González Silgo y Dr. Manuel E. Torres Betancort

San Cristóbal de La Laguna, septiembre de 2017

RESUMEN

Los materiales cerámicos avanzados han tomado un papel muy importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, actualmente tienen un futuro muy prometedor con multitud de aplicaciones de ingeniería: actuadores, sensores, motores electromecánicos, sonares, electrónica, dispositivos fotovoltaicos, etc. Estos materiales representan una alternativa a los materiales más convencionales para el desarrollo de nuevas aplicaciones y sistemas de ingeniería.

El **PZT** o titanato zirconato de plomo es un compuesto inorgánico intermetálico, cuya fórmula química es $\text{Pb}[\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}]\text{O}_3$ donde $0 \leq x \leq 1$. En concreto, es una perovskita ferroeléctrica, a temperatura ambiente, que presenta un diagrama de fases con una fase morfotrópica entre las fases romboédricas y la fase tetragonal.

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es estudiar la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica en un material cerámico tipo PZT, en concreto: el **Pz27**. Para poder realizar esta investigación, se han empleado varias técnicas: medición del ciclo de histéresis, difracción de rayos X en polvo cristalino, análisis térmico (TG/DTA) y espectroscopía de impedancias.

Por medio de la medición del ciclo de histéresis, en el Laboratorio de Baja Frecuencia del Departamento de Física, se ha realizado un estudio de la evolución con la temperatura de los parámetros característicos del mismo: polarización de saturación, polarización remanente, campo eléctrico coercitivo y el área del ciclo. Debido a las limitaciones en la temperatura de la celda destinada a este tipo de medidas, no se pudo observar la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica; se ha estimado la temperatura de transición mediante extrapolaciones polinómicas.

Se envió una parte de la muestra **Pz27** en polvo al Servicio Integrado de Difracción de Rayos X (SIDIX) para realizar un examen de su estructura cristalina; se representó su difractograma, a diferentes temperaturas, y se realizó un refinamiento Le Bail, porque no había suficiente información de la muestra para hacer uno de tipo Rietveld. Si bien, tampoco se pudo observar la transición de fase, porque no se alcanzó la temperatura de Curie. Se realizaron ajustes polinómicos para algunos de los parámetros de la red. Los resultados indican que al aumentar la temperatura de la muestra **Pz27**, la estructura cristalina va reduciendo su número de fases, hasta converger a una única fase cúbica, tal como predice el diagrama de fase del **PZT**. Al igual que en el ciclo de histéresis, la

extrapolación de la evolución térmica de los parámetros de red permitió estimar la temperatura de transición

Finalmente, se realizaron un análisis térmico en el Servicio de Análisis Térmico (SEGAI) y una caracterización mediante espectroscopía de impedancia en el Laboratorio de Baja Frecuencia del Departamento de Física. En este caso, se pudo determinar la temperatura de Curie del **Pz27**, la cual es del orden de 620-630 K.

ABSTRACT

Advanced ceramic materials have taken a very important role in the development of new technologies, currently they have a very promising future with many engineering applications: actuators, sensors, electromechanical motors, sonars, electronics photovoltaic devices, etc. These materials represent an alternative for more conventional materials for the development of new applications and engineering systems.

The PZT lead zirconate titanate is an intermetallic inorganic compound whose chemical formula is $\text{Pb}[\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}]\text{O}_3$ where $0 \leq x \leq 1$. In particular, it's a ferroelectric perovskite, at room temperature, which show a phases diagram with a morphotropic phase between the tetragonal phase and rhombohedral phases.

The main objective of this Final Degree Project is to study the transition from ferroelectric to paraelectric phase in a ceramic material PZT-type, in particular: the **Pz27**. To carry out this research, several techniques have been used: measurement of the hysteresis cycle, X ray powder diffraction, thermal analysis (TG/DTA) and impedance spectroscopy.

By means of the measurement of the hysteresis cycle, in the Low Frequency Laboratory at the Physics Department, it has conducted a study of the thermal evolution of the characteristic parameters of this cycle: saturation polarization, remanent polarization, coercive electric field and the area of the cycle. Due to device limitations for taking measures at high temperature, it could not be observed the paraelectric-ferroelectric phase transition; it has been estimated the temperature of transition using polynomial extrapolations.

A portion of the powder sample was sent at the Integrated Service of X Ray Diffraction (SIDIX) for an examination of their crystalline structure; the diffractogram was represented, at different temperatures, and a Le Bail refinement was performed, because there was not enough information from the sample for performing a Rietveld one. Even though, the phase transition was not observed either, because the Curie temperature was not reached. Polynomial adjustments were performed for some of the crystal cell parameters. The results indicate that when the temperature of the sample **Pz27** increases, the crystalline structure is reducing its number of phases, to converge to a unique cubic phase, as the **PZT** phase diagram predicts. As in the hysteresis cycle the

extrapolation of the thermal evolution of the cell parameters allowed us to estimate the transition temperature.

Finally, two different analyses were realized: thermal analysis in the Service of Thermal Analysis (SEGAI), and impedance spectroscopy in the Laboratory of Low Frequency at the Physics Department. In this case, it was possible to determine Curie's temperature of **Pz27** about 620-630 K.

Agradecimientos

Quiero presentar mi más sincero agradecimiento a mis tutores del Trabajo de Fin de Grado, Cristina González Silgo y Manuel E. Torres Betancort, por ofrecerme la oportunidad de descubrir un mundo tan interesante como es el estudio de los materiales ferroeléctricos cerámicos y en concreto: los PZT. Su inestimable apoyo y dedicación, durante todo el proceso, ha permitido que esta investigación llegase a buen puerto.

También le doy las gracias al SIDIX, al SAT y al Servicio de Microscopía Electrónica por su buen hacer que me han permitido profundizar, un poquito más, en este estudio introductorio. Todos ellos pertenecientes al Servicio de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna: entidad que realiza una importante labor en pro de mejorar la investigación científica y el desarrollo tecnológico de la sociedad canaria.

A mis hermanos por acompañarme en esta larga travesía y apoyarme en los momentos de flaqueza.

Y para finalizar, a mis padres. Por haber sido unas personas tan generosas, pacientes y que me han inculcado tantos valores importantes en la vida como son: la templanza, el trabajo, el esfuerzo y el interés por el conocimiento científico. En definitiva, han determinado la persona que soy y en la que me llegaré a convertir en el futuro.

Índice:

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Motivaciones y objetivos del trabajo	1
1.2 La ferroelectricidad	2
<i>1.2.1 Origen de la ferroelectricidad</i>	2
<i>1.2.2 Ferroelectricidad y sus dominios ferroeléctricos</i>	3
<i>1.2.3 Ciclo de histéresis ferroeléctrico</i>	4
1.3 Estado del arte	5
Capítulo 2: Ciclo de histéresis ferroeléctrico	9
2.1 Procedimiento experimental	9
<i>2.1.1 Medidas de la pastilla cerámica PZ27</i>	9
<i>2.1.2 Medición del ciclo de histéresis</i>	11
<i>2.1.3 Tratamiento térmico</i>	15
2.2 Medidas y discusión de resultados	17
<i>2.2.1 Pruebas de medida a temperatura ambiente</i>	17
<i>2.2.2 Medidas a diferentes temperaturas</i>	19
<i>2.2.3 Resultados obtenidos</i>	20
Capítulo 3: Difracción de rayos X en polvo cristalino	23
3.1 Instrumentación y condiciones experimentales	23
3.2 Fundamentos de la difracción de rayos X	24
<i>3.2.1 Posición d_{hkl} (espaciado de los planos recíprocos)</i>	25
<i>3.2.2 Intensidades máximas $I(H)$</i>	26
<i>3.2.3 Anchura y forma del perfil de los picos de difracción $\Omega(2\theta)$</i>	27

3.3 Análisis de los resultados	27
3.3.1 <i>Modelo para el refinamiento</i>	27
3.3.2 <i>Estrategias para el refinamiento</i>	29
3.4 Discusión y resultados	32
3.4.1 <i>Evolución de la celda unidad en las diferentes fases</i>	34
3.4.2 <i>Evolución de la microestructura y del “background”</i>	36
Capítulo 4: Análisis Térmico y Espectroscopía de Impedancias	37
4.1 Análisis térmico: fundamentos y medidas experimentales	37
4.1.1 <i>Fundamentos del Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	37
4.1.2 <i>Fundamentos del Análisis Térmico Diferencial</i>	38
4.1.3 <i>Primeros resultados</i>	39
4.2 Espectroscopía de Impedancia: fundamentos y medidas experimentales	39
4.2.1 <i>Instrumentación</i>	39
4.2.2 <i>Fundamentos de la Espectroscopía de Impedancias</i>	40
4.2.3 <i>Primeros resultados</i>	41
4.3 Discusión y comparación de resultados	42
Capítulo 5: Correlaciones y Conclusiones	43
5.1 Correlación estructura cristalina y propiedad física	43
5.2 Conclusiones	44
5.3 Trabajo futuro	46
Bibliografía	47

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Abstract

The advanced ceramic ferroelectric materials have a very important role in the development of new technologies. This first chapter justifies the reasons why the PZT was chosen as study material: besides its technological importance, its theoretical and academic interest is very actual. The most concepts present in the remainder work are introduced: particularly ferroelectricity and hysteresis loop. Finally, some brief references about current research in technological applications with ferroelectric ceramic materials and the interest of the morphotropic phases are given.

1.1 Motivaciones y objetivos del trabajo

El avance de la civilización ha estado determinado por la investigación de materiales aplicado al desarrollo tecnológico. De este modo, hemos pasado desde la edad de piedra hasta una sociedad contemporánea en el que los materiales cerámicos de alta tecnología juegan un papel cada vez más importante; tendencia que seguirá creciendo en el futuro [1].

Este progreso ha sido posible gracias al descubrimiento y diseño de nuevos materiales con propiedades multifuncionales a diferentes temperaturas, alternativos a materiales más convencionales, muy importantes en el desarrollo de nuevas aplicaciones y nuevos sistemas de ingeniería (Fig. 1.1). Económicamente pueden ayudar a reestructurar el actual sistema industrial y tecnológico [1].



Fig. 1.1: Una pequeña muestra de piezas fabricadas de materiales ferroeléctricos cerámicos [2].

Los materiales cerámicos avanzados gozan de un futuro muy prometedor. Los materiales cerámicos utilizados en la electrónica representan un volumen mayor al 90 % del total. Se espera que la aparición de nuevos materiales, fruto de las actuales investigaciones, generen un rango muy amplio de posibles aplicaciones; esto favorecerá el surgimiento de un nuevo estilo de vida basado en las nuevas tecnologías obtenidas de los materiales cerámicos de alta tecnología. Prestando una particular atención a aquellos materiales que serán aplicados a funciones nuevas en áreas eléctrica, magnética, óptica, química o biológica [1].



Se ha elegido para este trabajo uno de los materiales, el **PZT** o titanato zirconato de plomo, cuya fórmula química es $\text{Pb}[\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}]\text{O}_3$ donde $0 \leq x \leq 1$, con mayores aplicaciones tanto industriales como tecnológicas, lo que me incentiva como Ingeniero Técnico Industrial; además, la relación entre la ferroelectricidad (propiedad del electromagnetismo) y la estructura cristalina (fundamentos del estado sólido), aparecen intrínsecamente relacionadas.

Este Trabajo de Fin de Grado trata de visualizar y analizar la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica del **Pz27**, muestra estándar de **PZT** cerámico, formada por cristalitas micrométricas con una concentración x desconocida. Para cuantificar este proceso, se medirá el ciclo de histéresis a diferentes temperaturas, se realizarán termodifractogramas de rayos X y se complementarán estos estudios con espectroscopía de impedancias y análisis térmico. A partir de los resultados obtenidos, trataremos de confirmar que se trata de una muestra con una concentración x intermedia de Ti y Zr, que puede estar formada por una mezcla de fases con diferente estructura cristalina. Aprovecharemos para describir la instrumentación y el procedimiento experimental de las diferentes técnicas de análisis.

En este capítulo se describirá el fenómeno de la ferroelectricidad y sus consecuencias piezoeléctricas, se explicará la investigación actual que se realiza en los PZT y sus aplicaciones. En el capítulo 2 se detallará especialmente el procedimiento experimental, dado que fue realizado por el autor de este trabajo. El capítulo 3 estará, en cambio, más centrado en el análisis de los datos obtenidos por difracción de rayos X. El capítulo 4 fue añadido para confirmar la transición de fase y obtener el valor de la temperatura de Curie. En el capítulo 5, se correlaciona los resultados de los parámetros físicos con los estructurales, obtenidos a partir de las diferentes técnicas y se enumeran las conclusiones de este trabajo.

1.2 La ferroelectricidad

1.2.1 Origen de la ferroelectricidad

Se considera que los primeros estudios sistemáticos sobre la piezoelectricidad y la ferroelectricidad se remontan a 1880 por los científicos franceses Pierre y Paul-Jacques Curie; analizando principalmente las propiedades ferroeléctricas de la Sal de Rochelle¹ ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en muestras monocristalinas para un estrecho rango de temperaturas [3].

Durante la Primera Guerra Mundial, los físicos e ingenieros eléctricos mostraron un creciente interés en las peculiares propiedades físicas de los materiales ferroeléctricos: poseen un “valor piezoeléctrico muy alto”. A.M. Nicholson en EE.UU. y Paul Langevin en Francia comenzaron a perfeccionar, de manera independiente, un detector submarino ultrasónico. Terminada la guerra, se siguió trabajando para mejorar sus prestaciones: desarrollo del sonar. Desde entonces se ha avanzado mucho en circuitos, sistemas y nuevos materiales [3].

¹ La Sal de Rochelle o tartrato sódico potásico fue descubierta por Pierre Segneite en 1672 y se obtiene como un subproducto de la fermentación del vino.



1.2.2 Ferroelectricidad y sus dominios ferroeléctricos

Los cristales ferroeléctricos presentan un momento dipolar eléctrico, incluso en ausencia de un campo eléctrico externo: el centro de cargas positivas del cristal no coincide con el centro de cargas negativas. En estos materiales puede definirse una polarización espontánea a partir del cálculo del momento dipolar eléctrico en la celda unidad:

$$P_e = \sum_i \frac{r_i \cdot Z_i}{V} \quad (1.1)$$

donde:

V: voltaje de la celda unidad.

Z_i : cargas efectivas.

r_i : vectores de posición

P_e : polarización espontánea

Esta propiedad se descubrió empíricamente en algunos materiales dieléctricos; estos materiales poseen dos orientaciones del momento eléctrico preferentes, una opuesta a la otra, termodinámicamente estables. Mediante un campo eléctrico externo lo suficientemente intenso se puede pasar de un estado de polarización a su opuesto [4].

Estudiando la dependencia de la polarización frente al campo eléctrico se puede visualizar el ciclo de histéresis. Un cristal en un estado dieléctrico normal no origina una histéresis perceptible cuando se realiza una oscilación completa del campo [4].

Todos los compuestos ferroeléctricos son piezoeléctricos porque no poseen centro de simetría, pero no ocurre lo contrario, ya que, los ferroeléctricos deben tener, además, una estructura cristalina polar. Todos los cristales ferroeléctricos son piroeléctricos. Todos los compuestos con simetría polar son piroeléctricos, pero no todos son ferroeléctricos dado que no puede visualizarse en ciclo de histéresis ferroeléctrico. La ferroelectricidad es una propiedad que desaparece al superar una cierta temperatura, temperatura de transición o de Curie T_c : el cristal se ha transformado de ferroeléctrico a paraeléctrico [4].

Un cristal ferroeléctrico está constituido por múltiples regiones, llamadas dominios, donde presentan la misma dirección de polarización dentro de cada una de ellas; pero en los dominios adyacentes las direcciones de polarización son diferentes. Cada uno de ellos viene delimitado por una interfase denominada pared de dominio: se trata de una región muy delgada donde ocurre una transición en la orientación de los dipolos. La dirección de polarización de uno de los dominios cambia gradualmente al de la dirección de polarización del dominio anexo [5]. La polarización neta del cristal dependerá de la diferencia entre los volúmenes de los dominios con diferentes direcciones, siendo globalmente nula al no haber, estadísticamente, orientaciones preferentes. El momento dipolar total del cristal puede variar por el desplazamiento de los dominios o la nucleación de nuevos dominios. Las fronteras se desplazan lateralmente y cambian su forma y tamaño cuando se modifica la intensidad del campo eléctrico externo; este movimiento no es sencillo [4]. En nuestro caso también se pueden formar dominios de diferente polarización al existir diferentes fases cristalinas



en el mismo compuesto cerámico, además de que los diferentes granos, con mono o multidominios, pueden tener diferentes orientaciones de la polarización espontánea.

1.2.3 Ciclo de histéresis ferroeléctrico

La histéresis ocurre cuando un material al que se le ha inducido una propiedad, esta permanece incluso después de eliminar el estímulo que la ha generado. Existen multitud de manifestaciones de diferente naturaleza con este mismo comportamiento: magnética, eléctrica, transición de espín, transición de fase, potencial químico del agua en los suelos, teoría de las catástrofes, en economía el término NAIRU, ... [6].

Hay materiales con un comportamiento bastante peculiar, en su estado de polarización global, cuando le aplicamos un campo eléctrico sinusoidal: la polarización no se comporta de forma lineal con respecto al campo eléctrico externo y esto provoca que la permitividad relativa no permanezca constante [7].

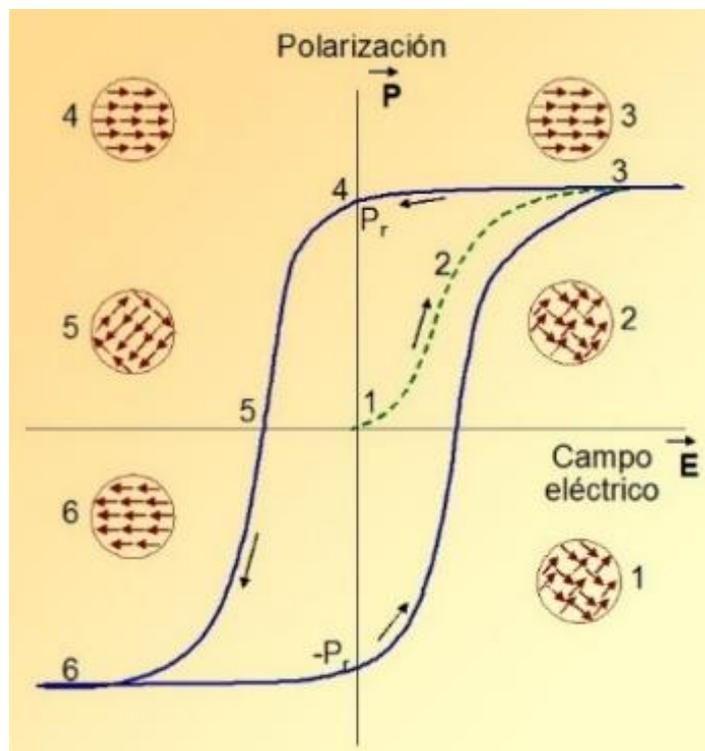


Fig. 1.2: Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico [7].

En la figura 1.2 se representa un ciclo de histéresis ferroeléctrico. En estos materiales, la orientación de uno de sus dipolos condiciona a sus dipolos colindantes a tomar su misma orientación: formando así los dominios de polarización descritos en el apartado anterior. Inicialmente su polarización neta es nula (1), pero al aumentar gradualmente el campo eléctrico; los dipolos intentan orientarse en la dirección del campo externo: primero los dipolos con orientación más próxima. Así la polarización crece muy rápidamente al expandirse los dominios con momento favorable. Haciendo desaparecer el resto de orientaciones presentes inicialmente (2). Esta magnitud física aumentará hasta llegar a un valor máximo; todos los dipolos del material permanecen alineados con el campo, incluso los que estaban a 180 grados, alcanzando así el valor de saturación P_s (3). Al disminuir la intensidad del campo eléctrico aplicado, hasta llegar a cero (4), la mayor parte de la polarización inducida permanece con la misma



orientación: polarización remanente \mathbf{P}_r . El material se comporta como un dipolo permanente, pero la polarización disminuye ligeramente debido al desorden térmico que se opone al efecto de orientación unidireccional. Al invertir el sentido del campo eléctrico aplicado, la polarización continúa aminorando, gradualmente, hasta anularlo completamente para el campo eléctrico coercitivo \mathbf{E}_c . Si continuamos aumentando la intensidad del campo nos lleva nuevamente a la polarización de saturación (6), idéntica a la anterior (3), pero en sentido contrario $-\mathbf{P}_s$. Al disminuir la magnitud del campo, hasta llegar a anularlo, se vuelve a la polarización remanente $-\mathbf{P}_r$. Finalmente, se logra cerrar el ciclo al continuar aumentando el campo hasta alcanzar la polarización de saturación (3) [7].

Resumiendo, este fenómeno consiste en la retención de la polarización inducida por un campo eléctrico externo, una vez desaparecido éste. En los materiales ferroeléctricos la permitividad relativa no es constante: la polarización no es una función lineal del campo eléctrico [8]. Los parámetros que determinan la calidad de un material ferroeléctricos son los siguientes: la permitividad relativa, la polarización de saturación y polarización remanente, el campo eléctrico coercitivo y el área encerrada por las dos curvas del ciclo que nos cuantifica la energía necesaria para la polarización y cambio posterior de la orientación de los dipolos a su configuración opuesta [7].

1.3 Estado del arte

Algunas soluciones sólidas ferroeléctricas del tipo perovskita (Fig. 1.3) presentan excelentes propiedades físicas: una gran respuesta dieléctrica y una constante de acoplamiento electromecánica muy alta cerca del límite de la fase morfotrópica (MPB²). Estos materiales al presentar una constante dieléctrica y piezoeléctrica muy elevada toman una notable importancia en aplicaciones como actuadores y sensores electrostrictivos. En su origen, el término “morfotrópico” se utilizaba para referirse a las transiciones de fase debidas a los cambios de composición; actualmente, el concepto de límite de la fase morfotrópica (MPB) se usa para la transición de fase entre la tetragonal y las fases ferroeléctricas romboédricas al variar su composición o debido a una presión mecánica. En las cercanías de la MPB, la estructura cristalina sufre cambios abruptos donde las propiedades dieléctricas en los materiales ferroeléctricos y las propiedades electromecánicas en materiales piezoeléctricos toman su valor máximo [8].

El PZT o titanato zirconato de plomo es un compuesto inorgánico intermetálico, una perovskita cerámica que tiene propiedades piezoeléctricas: puede sufrir deformaciones en su estructura debido a un campo eléctrico externo. Concretamente, proviene de una perovskita ferroeléctrica cuya fase morfotrópica se encuentra entre las fases ferroeléctricas romboédrica y tetragonal dentro del diagrama de fases temperatura-composición (Fig. 1.4); sin embargo, estos materiales poseen una estructura muy compleja que requiere un proceso muy engorroso y costoso para preparar la solución sólida. Además, el estudio de sus propiedades microscópicas es muy complicado [8].

² Morphotropic phase boundary.



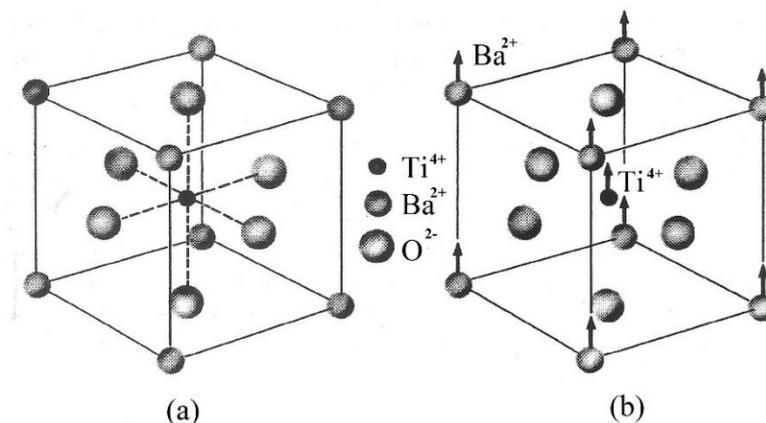


Fig. 1.3: (a) Estructura cristalina del titanato de bario. El cristal prototipo es titanato de calcio (perovskita). La estructura es cúbica con iones Ba^{2+} en los vértices del cubo, iones O^{2-} en el centro de las caras y el ion Ti^{4+} en el centro del cubo. (b) por debajo de la temperatura de Curie la estructura está ligeramente deformada. Los iones Ba^{2+} y Ti^{4+} están desplazados con respecto a los iones O^{2-} , lo que origina un momento dipolar. Es posible que los iones de óxido superiores e inferiores se muevan ligeramente hacia abajo. [4]

Para explicar las ventajas de las fases morfotrópicas del PZT, se utiliza una alternativa al cálculo mediante primeros principios para investigar el dieléctrico o las propiedades piezoeléctricas de los materiales: el formalismo de la energía libre en zonas próximas al MPB. El origen de los elevados valores de las componentes lineales y no lineales del tensor de la susceptibilidad dieléctrica se investigan mediante argumentos semianalíticos derivados de la energía de Devonshire-Landau (LD) y la ecuación dinámica de Landau-Khalatnikov (LC). Mostrando que la constante dieléctrica es mayor en las regiones MPB y que la susceptibilidad se aproxima mediante un polinomio de tercer orden. Además, el comportamiento dinámico no lineal de la susceptibilidad dieléctrica en función de los parámetros de la energía libre es investigado en diferentes rangos de frecuencia. Esto nos permite entender la mejora de los tensores de la susceptibilidad dieléctrica dentro de los modos suaves ferroeléctricos. También se investiga el efecto de la temperatura en la frecuencia de funcionamiento y en la dinámica de la susceptibilidad dieléctrica. La mejora de estos procesos ópticos lineales y no lineales se comparan con los valores típicos en otros dieléctricos y ferroeléctricos [8].

Una de las aplicaciones más directas procedentes del patrón de histéresis es la memoria no volátil, cuenta con la propiedad de mantener intacta la información sin necesidad de un campo externo. Uno de los problemas más importantes reside en los efectos de la fatiga debida a la degradación de la capacidad de almacenamiento cuando el material es sometido a un gran número de ciclos eléctricos (lectura/escritura) [9]. En este sentido, la fatiga ferroeléctrica representa uno de los principales obstáculos en este tipo de aplicaciones. Es muy frecuente considerar que un material ferroeléctrico, cuando se ven sometidos a un campo alterno de alta frecuencia durante un tiempo prolongado, siempre sufre un decrecimiento de la polarización remanente; pero, en realidad, existen una clase de materiales ferroeléctricos que sufren el efecto contrario (Fig. 1.5). Son materiales que presentan un fuerte pinzamiento del ciclo, asociado al anclaje de las paredes de dominio por defectos de carácter dipolar: rejuvenecimiento o deaging [10].

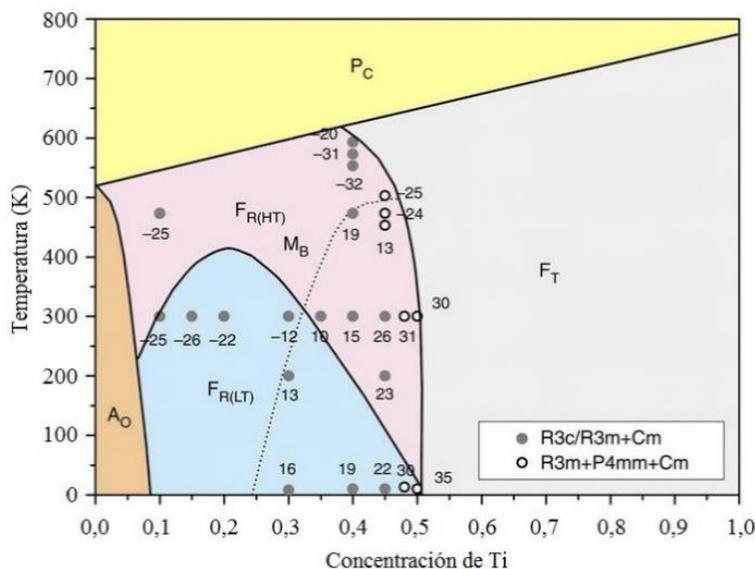


Fig. 1.4: Nuevo diagrama de fases del PZT. La región donde coexisten varias estructuras (fase morfotrópica) se encuentra entre la línea de trazos y el límite de la fase tetragonal. Las regiones de fase marcadas son: P_C , cúbica A_0 , ortorrómbica, F_T tetragonal, $F_{R(HT)}$ y $F_{R(LT)}$ romboédricas a alta y baja temperatura. Utilizando la notación de Jaffe et al. [11].

Los materiales ferroeléctricos-piezoeléctricos, como ya se ha dicho, se utilizan para una infinidad de aplicaciones que incluyen los actuadores, sensores, motores electromecánicos y sistemas de sonar. En un informe publicado durante 2010 se estimó que el mercado mundial de actuadores y motores piezoeléctricos alcanzarían un valor de 12.300 millones de dólares en 2014 con una tasa de crecimiento anual del 13,2%. El PZT representa a uno de los materiales cerámicos piezoeléctricos más utilizados: en la actualidad con alrededor del 98% del mercado total en actuadores [11]. Actualmente se aplica para fabricar nanoestructuras ferroeléctricas provistas de películas ultrafinas, nanotubos, nanocables y nanocolumnas con un control a escala atómica; pero, estas nanoestructuras presentan propiedades muy distintas a las que ofrece el material a escala macroscópica. Las propiedades ferroeléctricas-piezoeléctricas pueden llegar a desaparecer por debajo de un tamaño crítico [12].

También hay un creciente interés en desarrollar nuevos materiales piezoeléctricos que no contengan plomo [13], por ser un elemento altamente tóxico³; sin embargo, en la actualidad aún no se ha logrado producir materiales piezoeléctricos sin plomo para una producción a escala industrial, al no alcanzar un óptimo rendimiento y versatilidad que ofrece los materiales a base de Pb. Para superar esta situación, primero hay que comprender el origen de la alta piezoelectricidad en el PZT; aún no se han conseguido resultados concluyentes debido a su estructura tan enrevesada. Las últimas investigaciones se centran en analizar la complejidad estructural a corta escala, unos pocos nanómetros, y relacionarla con la piezoelectricidad [11].

En los últimos años, se han abierto nuevas líneas de investigación en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos mediante materiales ferroeléctricos. La fuerte rotura de su simetría de inversión, debida a la polarización eléctrica espontánea, promueve la separación de portadores fotoexcitados y generan voltajes más altos que la banda

³ La toxicidad debida al plomo se conoce desde la época de los romanos.



prohibida; ofrecen unos rendimientos mucho mayores que las mejores células solares fabricadas mediante unión p-n con unos costes de producción relativamente bajos [14].

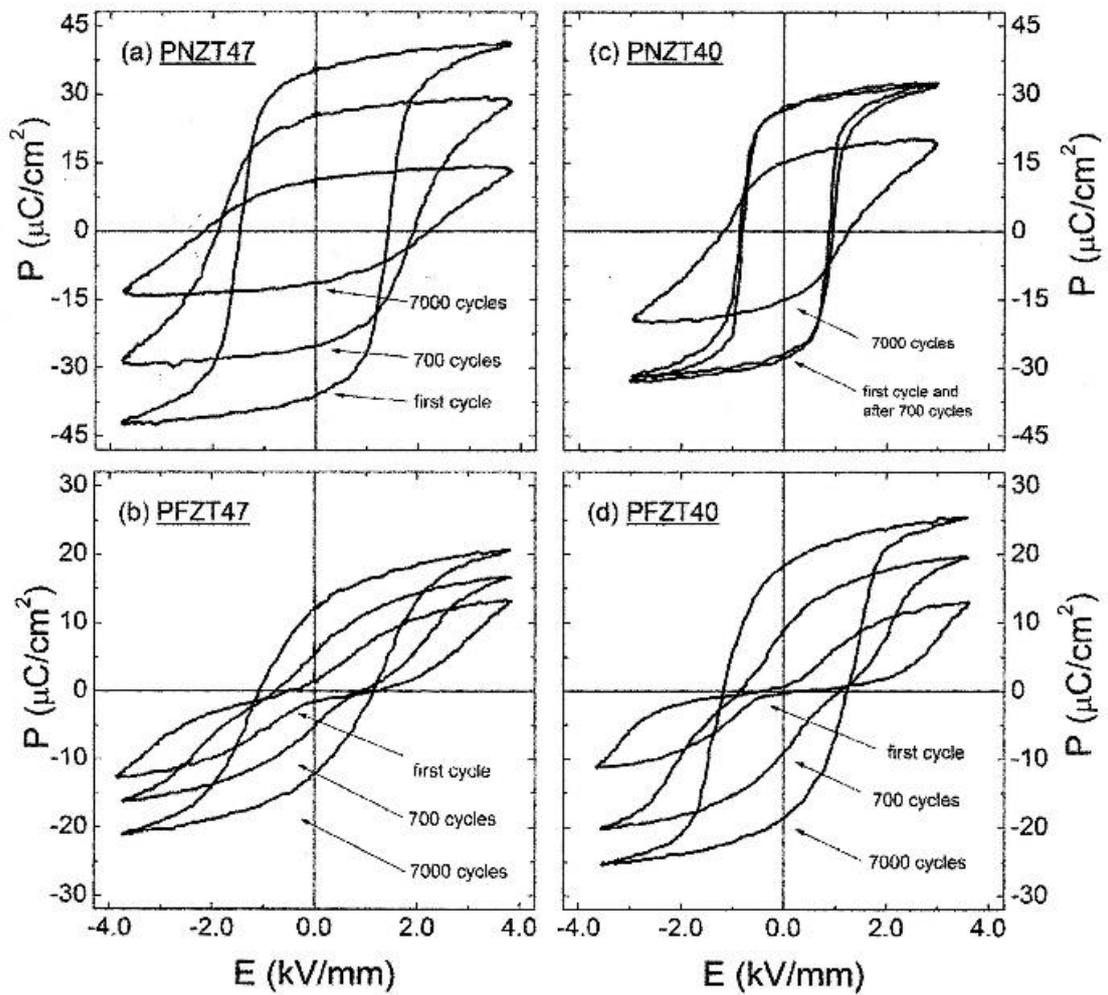


Fig. 1.5: Histéresis ferroeléctrica después de un determinado número de ciclos en muestras tipo: 1) $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3:\text{Nb}^{3+}$ con $x=0,40$ (PNZT40) y $x=0,47$ (PNZT47) y 2) $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ con $x=0,40$ (PFZT40) y $x=0,47$ (PFZT47). Las muestras dopadas con Nb^{5+} (a y c) muestran un proceso típico de fatiga mientras que las muestras dopadas con Fe^{3+} (b y d) muestran un proceso de rejuvenecimiento con el incremento del número de ciclos [11].

CAPÍTULO 2: CICLO DE HISTÉRESIS FERROELÉCTRICO

Abstract

In this chapter, the measurement of the ferroelectric hysteresis cycle at different temperatures has been performed. The experimental process consisted of several stages: sample dimensions, measurement of the cycle and heat treatment when fatigue effects were detected. The explanation of the experimental process is very exhaustive: instrumentation used, setting, protocols, calibrations, cautions, software (data collection, control, visualization), test for obtaining starting parameters (preloop-delay, loop period, maximum electric field); and is given in a chronological way. The aim is to represent the evolution of the cycle with temperature of the sample Pz27 to observe the ferroelectric-paraelectric phase transition and its characterization at room temperature. Although the Curie temperature was not reached, an expected behaviour was observed and measured: the cycle parameters (coercitivity, saturation, remanence, loop area) diminished when the temperature increased.

2.1 Procedimiento experimental

Este estudio introductorio sobre los materiales ferroeléctricos cerámicos se ha centrado en los **PZT** (titanato zirconato de plomo), concretamente el **Pz27**. Para lograr la medición de su ciclo de histéresis y justificar su comportamiento, se ha realizado el siguiente experimento compuesto de varias etapas que se explicarán a continuación.

2.1.1 Medidas de la pastilla cerámica Pz27

Para poder realizar correctamente las medidas del ciclo de histéresis, es importante medir con precisión las dimensiones de la pastilla **Pz27**. Se utilizó para ello un pie de rey digital Stainless Hardened (Fig. 2.1). La medición de la pastilla se limita a su diámetro y espesor. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Datos experimentales:

- **Fecha de realización:** 23 de septiembre de 2016
- **Error de precisión del pie de rey digital:** $P = 0,01$ mm
- **Espesor:**

Medida nº	Espesor (mm)	$(x_i - \bar{x})^2$ (mm)
1	0,99	$6,4 \cdot 10^{-5}$
2	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
3	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
4	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
5	0,99	$6,4 \cdot 10^{-5}$
6	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
7	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
8	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
9	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
10	0,98	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Media: $\bar{x} =$	0,982	

Tabla 2.1: Medidas del espesor de la pastilla **Pz27**.





Fig. 2.1: Pie de rey digital.

- **Error estándar:**

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10 \cdot (10-1)}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 6,4 \cdot 10^{-5} + 8 \cdot 4,0 \cdot 10^{-6}}{90}} = 1,3 \cdot 10^{-3} (mm) \quad (2.1)$$

- **Resultado:** $e = (0,982 \pm 0,010) mm$

- **Diámetro de la base:**

Medida nº	Diámetro (mm)	$(x_i - \bar{x})^2$ (mm)
1	20,16	$2,5 \cdot 10^{-5}$
2	20,17	$2,5 \cdot 10^{-5}$
3	20,18	$2,25 \cdot 10^{-4}$
4	20,18	$2,25 \cdot 10^{-4}$
5	20,16	$2,5 \cdot 10^{-5}$
6	20,15	$2,25 \cdot 10^{-4}$
7	20,16	$2,5 \cdot 10^{-5}$
8	20,16	$2,5 \cdot 10^{-5}$
9	20,16	$2,5 \cdot 10^{-5}$
10	20,17	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Media: $\bar{x} =$	20,165	

Tabla 2.2: Medidas del diámetro de la pastilla Pz27.

- **Error estándar:**

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10 \cdot (10-1)}} = \sqrt{\frac{7 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} + 3 \cdot 2,25 \cdot 10^{-4}}{90}} = 3,07 \cdot 10^{-3} (mm) \quad (2.2)$$

- **Resultado:** $d = (20,165 \pm 0,010) mm$

- **Área de la base:**

El área de la base corresponde al de una circunferencia:

$$A = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi \cdot \left(\frac{20,165}{2}\right)^2 = 319,36428 mm^2 \quad (2.3)$$

En el proceso de ensayo, previa a la toma de medida, se produjo un desafortunado accidente durante la manipulación de la pastilla. Esta se cayó al suelo y se fragmento en tres partes: una de medio disco y dos de un cuarto de disco, aproximadamente. Se utilizó la pieza mayor, para la realización de los ciclos de histéresis y espectroscopía de impedancia y otra de las restantes, para difracción de rayos X y análisis térmico en el SEGAI:

$$A' = \frac{A}{2} = \frac{319,364276}{2} = 159,68214 mm^2 \quad (2.4)$$

- **Error del área:**

Como el valor del área se calcula a partir de su diámetro; se trata de una medida indirecta y su error se estima mediante la propagación de errores:



$$A' = \frac{A}{2} = \frac{\pi \cdot d^2}{8} \quad (2.5)$$

$$\ln \hat{A} = \ln \pi + \ln 8 + 2 \cdot \ln d \quad (2.6)$$

$$\frac{\Delta \hat{A}}{\hat{A}} = 2 \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \quad (2.7)$$

$$\Delta \hat{A} = 2 \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \hat{A} = 2 \left(\frac{0,01}{20,165} \right) 159,68214 = 0,15838 \text{ mm}^2 \quad (2.8)$$

- **Resultado:** $\hat{A} = (159,68214 \pm 0,15838) \text{ mm}^2$

Resultados definitivos:

Antes de introducir los valores del espesor y área de la base de la pastilla en el software **Vision 5.0**; es necesario cambiar las unidades a μm y cm^2 respectivamente:

- **Espesor:** $e = (982 \pm 10) \mu\text{m}$
- **Área ½ disco:** $\hat{A} = (159,68214 \pm 0,15838) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

2.1.2 Medición del ciclo de histéresis

Instrumentación

El equipo utilizado para la obtención de los ciclos de histéresis se compone de los siguientes elementos (Fig. 2.2):

- Unidad principal (*Precision LC*) [15].
- Interfaz de alto voltaje (*Precision 10 Kv HVI-SC*) [15].
- Amplificador de alto voltaje (*Trek Model 609B-3*) [16].
- Celda de medida (*HVTF*).
- Estufa eléctrica de convección natural (*P Selecta*) [17].
- Pc portátil.
- Software *Vision 5.0* (*Radiant Technologies*) [18].
- Tester Thermocouple Calibrator (*Fluke 714*) [19].

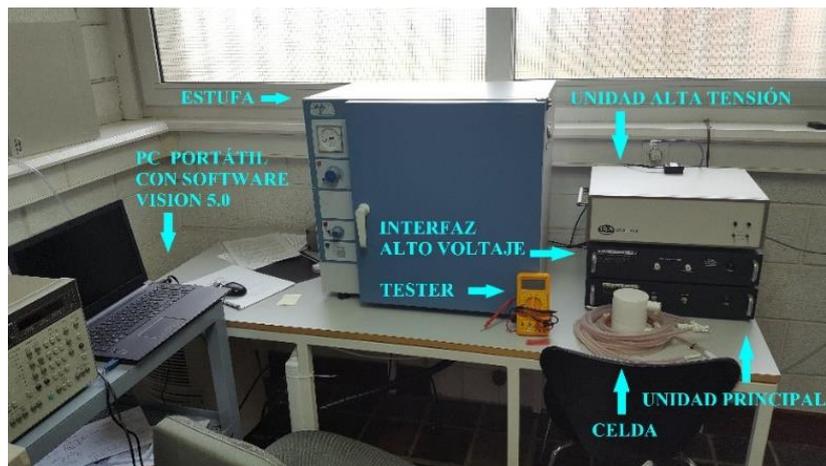


Fig. 2.2: Dispositivo experimental para la medición de los ciclos de histéresis.

Procedimiento de medida

- *Preparación del experimento:*
 - a. Examine las láminas metálicas que cubren las caras de la pastilla de **Pz27** para asegurar su limpieza y lograr así un contacto eléctrico adecuado.



- b. Abra la celda de medida e introduzca la muestra de **Pz27** dentro de esta y deposítela sobre el electrodo (Fig. 2.3). Para evitar que se produzcan arcos voltaicos, debido a la ruptura dieléctrica del aire en la cámara, se rellena con glicerina evitando que se originen cavidades o burbujas.
- c. Coloque la celda de medida dentro de la estufa eléctrica. Esta tiene una pequeña compuerta que permite conectar la celda a la fuente eléctrica; introduzca un termopar, conectado al Tester Thermocouple, para medir con mayor precisión la temperatura de la celda (Fig. 2.4).
- d. Conecte el equipo Radiant Technologies al Pc portátil mediante una conexión USB.



Fig. 2.3: Imagen del interior de la celda.

- e. Una vez se ha cerciorado de que el circuito eléctrico está correctamente montado y siguiendo la recomendación del fabricante: conecte la unidad principal, la interfaz de alto voltaje y, después de transcurrido al menos un minuto, el amplificador de alto voltaje (Fig. 2.2).
- f. Ejecute el software Vision 5.0 (*Si no hay ningún problema, el programa identificará el equipo Radiant Technologies y solo tendrá que pulsar la opción de aceptar*).



Fig. 2.4: Celda colocada en el interior de la estufa eléctrica.

- g. En la figura siguiente se esquematiza los elementos principales del circuito (Fig. 2.5). Se le aplica a la muestra contenida en la celda, una señal de tensión triangular bipolar (Fig. 2.6), por medio del terminal “Drive”, conectado a uno de los electrodos de la celda, originando un movimiento de carga que es acumulada en el electrodo opuesto. La señal es llevada a través del terminal “Return”, amplificada e integrada para posteriormente ser convertida en polarización.
- *Calibrado del equipo:*
 - h. Antes de comenzar a tomar las medidas, debido a la gran sensibilidad del equipo, se debe realizar un calibrado que garantice su perfecto funcionamiento seleccionando la opción: *Quick Look/Hysteresis task*. El test medirá la respuesta

de un condensador interno de 1 nF y una resistencia interna de 2,5 MΩ de referencia cuando se aplica una tensión V_{pp} de 4 voltios (Fig. 2.7).

- i. Medida del condensador interno: Seleccione “Enable Ref. Cap” y mantenga desactivo el resto de opciones (“Enable Ref. Resistor” y “Enable Ref. Ferroelectric”). Ejecute la medición. El equipo estará operativo si la dependencia de la polarización con el voltaje aplicado es lineal (Fig. 2.7).
- j. Medida de la resistencia interna: vuelva a entrar en la ventana “Hysteresis task”, desactive la opción que había elegido “Enable Ref. Resistor” y marque la casilla “Enable Ref. Resistor”. Vuelva a ejecutar la medición. El equipo se considerará apto si la gráfica toma la forma de un “ojo” (Fig. 2.8).

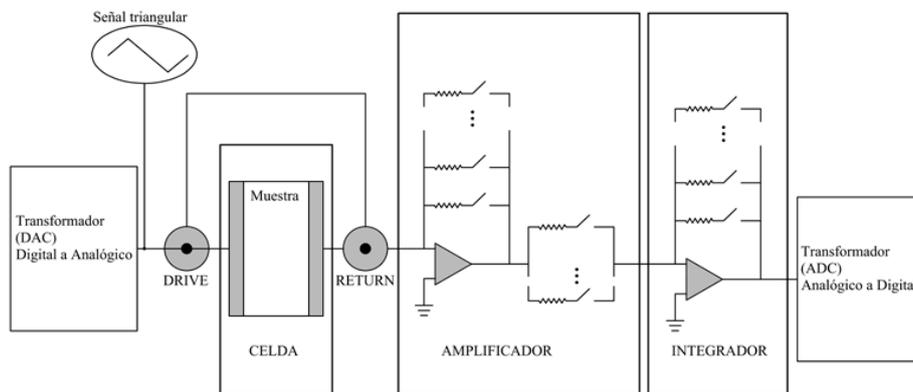


Fig. 2.5: Procedimiento general de medida del equipo de ciclo de histéresis.

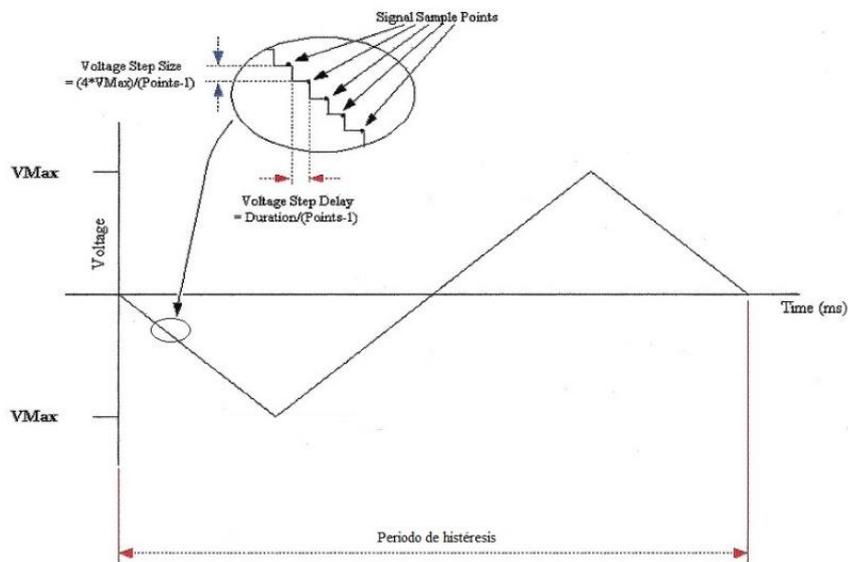


Fig. 2.6: Señal de tensión triangular bipolar aplicada a la muestra [17].

- Toma de las medidas:
 - k. Regrese nuevamente a la ventana “Hysteresis Task”. Seleccione la opción “High Voltage External” y marque “Ok”.
 - l. Configure las condiciones de medida: Área de los electrodos de la muestra, espesor de la muestra, el periodo de histéresis, Pre-Loop Delay y el campo eléctrico máximo a aplicar (para el Pz27 no debe superar 3,0 kV/mm). Para evitar



problemas en la toma de medidas se ha aplicado un campo eléctrico máximo de 2,0 kV/mm.

- m. Realice la medida seleccionando la opción de representación gráfica y luego la opción de representación de datos en formato Excel para archivar los resultados.

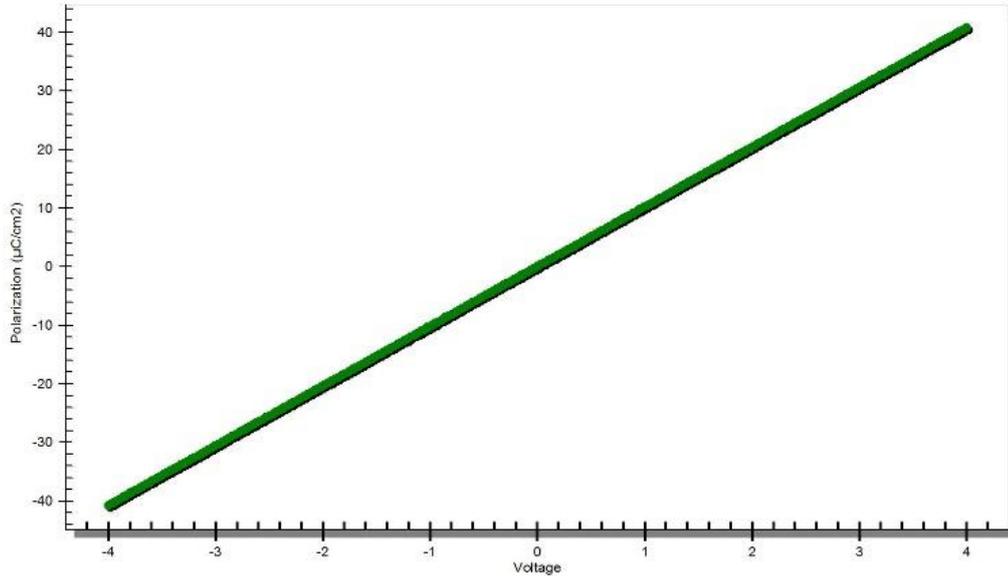


Fig. 2.7: Calibrado condensador interno de referencia.

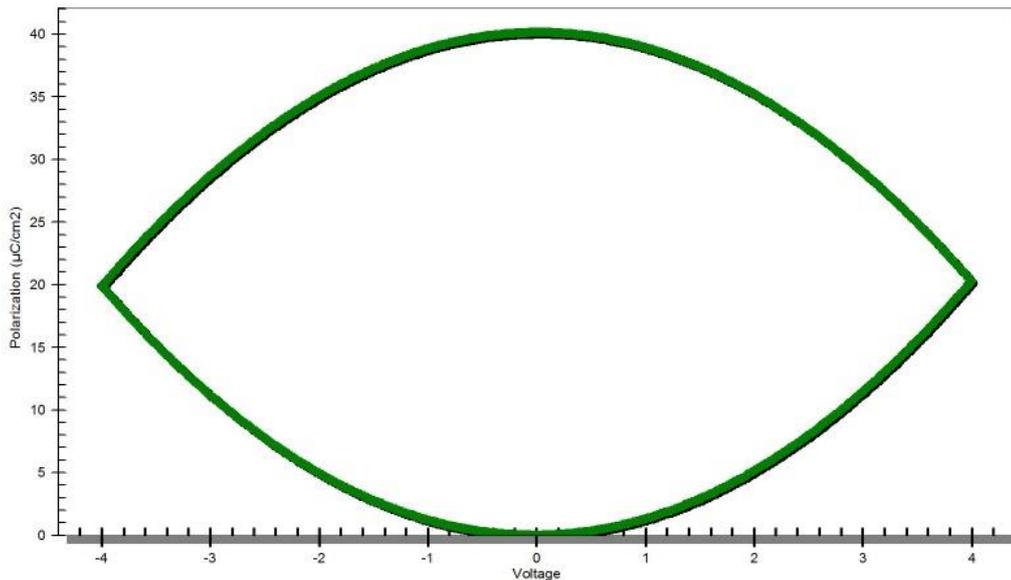


Fig. 2.8: Calibrado con resistencia interna referencia.

- n. Mediante este programa obtenemos los siguientes parámetros: P_{max} (polarización producida por el máximo voltaje aplicado), $\pm P_r$ (polarización remanente), $\pm E_c$ (campo eléctrico coercitivo) y el Área-Loop (área encerrada por el ciclo de histéresis).
- o. Cada vez que vaya a realizar una medida debe repetir los pasos k., l. y m.
- p. En algunas ocasiones la pieza puede perder sus propiedades ferroeléctricas debido al estrés acumulado o un arco voltaico accidental durante el proceso de medida (Fig. 2.9). Como consecuencia, no se obtiene un ciclo de histéresis



correcto al volverlo a medir. Cuando ocurra esto, es conveniente realizarle un tratamiento térmico que describiremos a continuación.



Fig. 2.9: Una marca producida por arco voltaico.

2.1.3 Tratamiento térmico

Cuando la pieza se fatiga, las fronteras de los dominios ferroeléctricos se vuelven más rígidas y dificulta su orientación con el campo eléctrico externo. El tratamiento térmico consiste en calentar la pieza por encima de su temperatura de Curie T_c , sin llegar a su temperatura de fusión, para despolarizar la pieza y dejarla enfriar lentamente para recuperar la ductilidad en sus dominios ferroeléctricos.

Instrumentación

Los elementos utilizados son (Fig. 2.10):

- Horno tubular de resistencia eléctrica [20].
- Bandeja soporte.
- Crisol de platino.



Fig. 2.10: Horno, bandeja soporte y crisol.

Protocolo

Antes de calentar la muestra en el horno y para prevenir que pueda adherirse cualquier contaminante a las piezas de PZT, durante el proceso de desfático, coloque las piezas dentro de un crisol, encima de unas varillas de mullita, para evitar el contacto con sus paredes y tápelo. Acomode el crisol sobre la bandeja soporte y sitúelo, con mucho cuidado, dentro de la entrada del tubo del horno. Empuje la bandeja con delicadeza, manteniendo el crisol de pie, hasta alojarlo en su parte central.

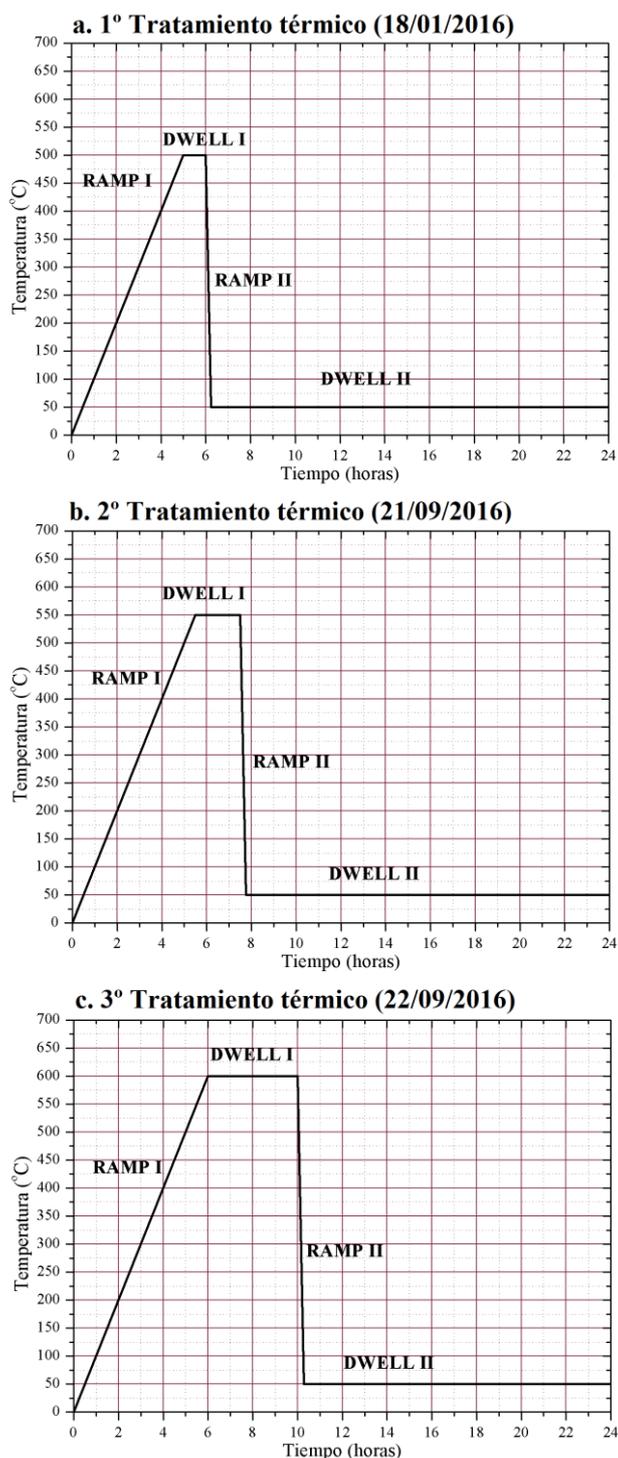


Fig. 2.11: Representación gráfica de los tres programas del tratamiento térmico.



El horno consta de un controlador PID de temperatura digital *Eurotherm* que permite programar el proceso de calentamiento y consta de cuatro etapas (Fig. 2.11):

- a. RAMP I: Rampa lineal de calentamiento con velocidad de 100 °C/h.
- b. DWELL I: Tramo de estabilización a temperatura constante.
- c. RAMP II: Como no se puede realizar un apagado en escalón, se aplica una rampa brusca de enfriamiento “quenching”.
- d. DWELL II: Finalmente se mantiene una señal de temperatura constante próxima a la temperatura ambiente (50 °C) durante un periodo de 48 horas por seguridad, aunque el tiempo real transcurrido antes de parar el proceso siempre ha sido inferior.

Un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo) es un dispositivo genérico que se adapta a cualquier sistema al que se quiera controlar uno o varios parámetros físicos. Es un caso particular en el que se combina el compensador de adelanto o PD (Proporcional Derivativo) y de retraso o PI (proporcional Integral); de este modo con el PID logramos una mayor estabilidad y precisión respecto a los controladores de tipo PD o PI [21].

Como el horno no posee un sistema de refrigeración forzada, el enfriamiento efectivo durante la etapa c. es más lento que el descrito en la gráfica (Fig. 2.11).

Durante todo el periodo que ha abarcado las múltiples pruebas de medida, se ha administrado a la pieza de **Pz27** este tratamiento en tres ocasiones. Tras el primer tratamiento se observó una mejoría de las medidas del ciclo de histéresis. El segundo tratamiento se realizó antes de la toma de medidas con el propósito de aumentar el valor de polarización de saturación y así alcanzase su valor indicado por el fabricante ($P_s = 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$); pero al no lograr un aumento significativo, se volvió a dar un tratamiento térmico. Después de este último tratamiento, no se apreció una mejoría significativa; la fatiga ha afectado a los ciclos de histéresis obtenidos debido a un uso excesivo.

2.2 Medidas y discusión de resultados

2.2.1 Pruebas de medida a temperatura ambiente

Para familiarizarme con el experimento, se tomaron medidas del ciclo de histéresis durante varios meses, a temperatura ambiente, con el objetivo de determinar las condiciones más adecuadas que permitieran obtener un buen resultado. Se realizaron multitud de medidas con diferentes valores de las principales variables del experimento susceptibles de ser modificadas: *voltaje o campo eléctrico, periodo de histéresis y Pre-Loop Delay*; manteniendo siempre el campo eléctrico por debajo de los 3,0 kV/mm.

Las primeras pruebas fueron bastante anárquicas, se cambiaba varios de los parámetros cada vez que realizaba una nueva medida; solo trataba de familiarizarme con el manejo del equipo y el software (Fig. 2.12.a). Después de adaptarme a su manejo, las medidas fueron más ordenadas. Variaba solo uno de los parámetros y mantenía el resto igual, tratando de determinar unas condiciones óptimas.



Voltaje o campo eléctrico

Este fue el primer parámetro que se analizó. Inicialmente se tomaron las medidas en voltios y finalmente en kV/mm: por ser la medida habitual en la representación gráfica del ciclo de histéresis. Manteniendo el *periodo del ciclo* en 200 ms y *Pre-Loop Delay* en 1.000 ms (Fig. 2.12.b).

Se puede considerar que la pastilla de **Pz27** se comporta como un condensador plano paralelo; existe una relación directa, entre el voltaje aplicado y el campo eléctrico, definida através de la siguiente ecuación:

$$E(Kv/mm) = \frac{V(Kv)}{e(mm)} \tag{2.8}$$

donde:

- V: voltaje aplicado.
- e: espesor de la pastilla.
- E: campo eléctrico.

Periodo del ciclo

Al aplicar un periodo de 200 ms no se obtiene un ciclo lo suficientemente ponderado (Fig. 2.12.b). Así que se realizó una serie de medidas variando el periodo del ciclo: manteniendo el campo eléctrico en 20 kV/cm y un *Pre-Loop Delay* en 1.000 (Fig. 2.12.c). Como la inestabilidad de las medidas de los ciclos aumenta con el periodo del ciclo; tomando periodos de 600 ms, el sistema alcanza el campo eléctrico máximo y la polarización de saturación, pues no se observan diferencias significativas respecto a ciclos medidos con periodos de tiempo mayores (Fig. 2.12.c).

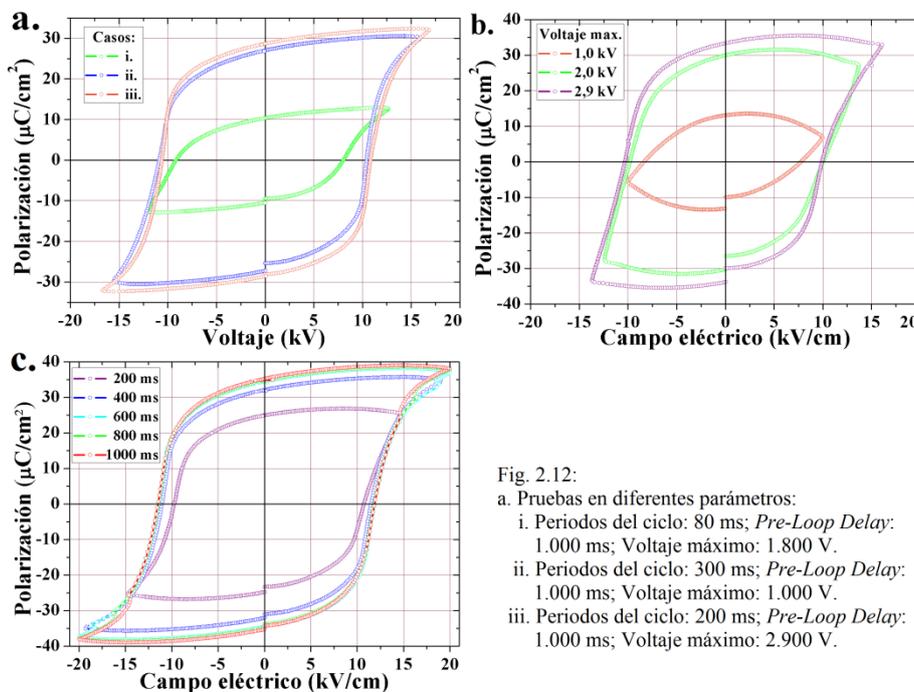


Fig. 2.12:
 a. Pruebas en diferentes parámetros:
 i. Periodos del ciclo: 80 ms; *Pre-Loop Delay*: 1.000 ms; Voltaje máximo: 1.800 V.
 ii. Periodos del ciclo: 300 ms; *Pre-Loop Delay*: 1.000 ms; Voltaje máximo: 1.000 V.
 iii. Periodos del ciclo: 200 ms; *Pre-Loop Delay*: 1.000 ms; Voltaje máximo: 2.900 V.

- a. Pruebas de medida del ciclo de histéresis para diferentes campos eléctricos, manteniendo el periodo del ciclo en 200 ms.
- b. Pruebas de medida del ciclo de histéresis para diferentes periodos del ciclo de histéresis manteniendo el campo eléctrico máximo en 20 kV/cm.



Parámetros optimizados

Terminado el periodo de pruebas, se obtuvieron los siguientes parámetros que se han considerado los más óptimos:

- *Pre-Loop Delay*: 1.000 ms.
- *Periodo del ciclo*: 600 ms.
- *Campo eléctrico máximo*: 20 kV/cm.

Estos parámetros se han utilizado para realizar las medidas definitivas del ciclo de histéresis a diferentes temperaturas.

2.2.2 Medidas a diferentes temperaturas

En el apartado 2.1.2 se han detallado los pasos seguidos para tomar las medidas del ciclo de histéresis. Dada las características de la celda, cuando se realizan medidas del ciclo de histéresis en función de la temperatura, recomienda el fabricante que una vez seleccionada la temperatura en la estufa, se deje transcurrir al menos 45 minutos, para garantizar que la muestra ha alcanzado dicha temperatura. Como se requiere mucho tiempo en realizar todas las medidas necesarias para este estudio, se ha dividido la toma de medidas en dos sesiones: medidas en ascenso de temperaturas, realizadas el 30 de septiembre de 2016; medidas en descenso de temperatura, realizadas el 4 de octubre de 2016.

Medidas en ascenso de temperatura

La primera medida se hizo a temperatura ambiente, a 295 K, con la celda colocada dentro de la estufa desconectada pues esta no permite operar a temperaturas inferiores a 318 K. Después, se conectó la estufa y, progresivamente, se tomaron medidas para las siguientes temperaturas: 322, 353, 383, 407, 425 y 446 K (Fig. 2.13). También se obtuvieron medidas a 454 K (Fig. 2.14) y 463 K, pero con estas últimas no se obtuvieron buenos resultados; probablemente, la glicerina se reblandeció y dejó cavidades donde se formó un arco voltaico (Fig. 2.9).

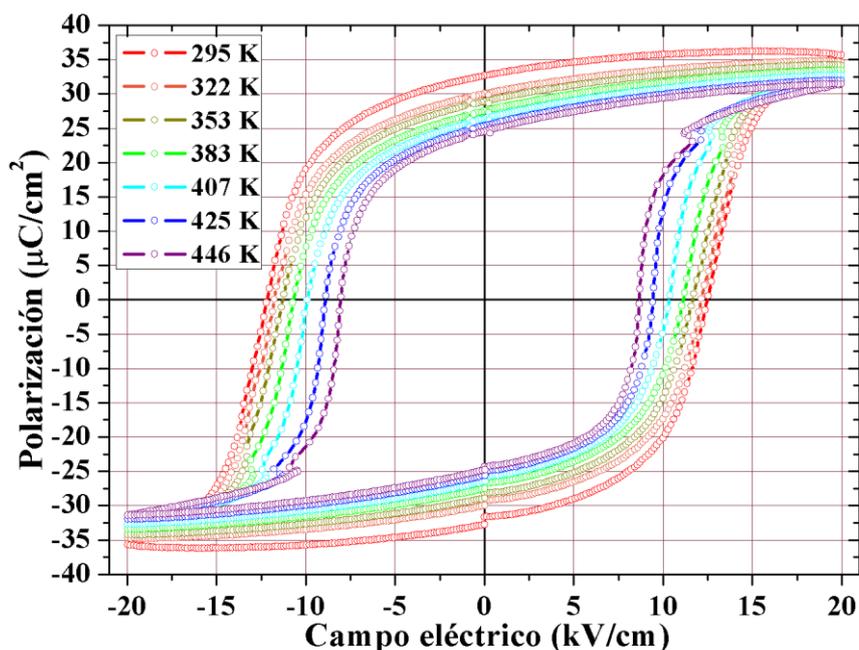


Fig. 2.13: Medidas del ciclo de histéresis en ascenso de temperatura.



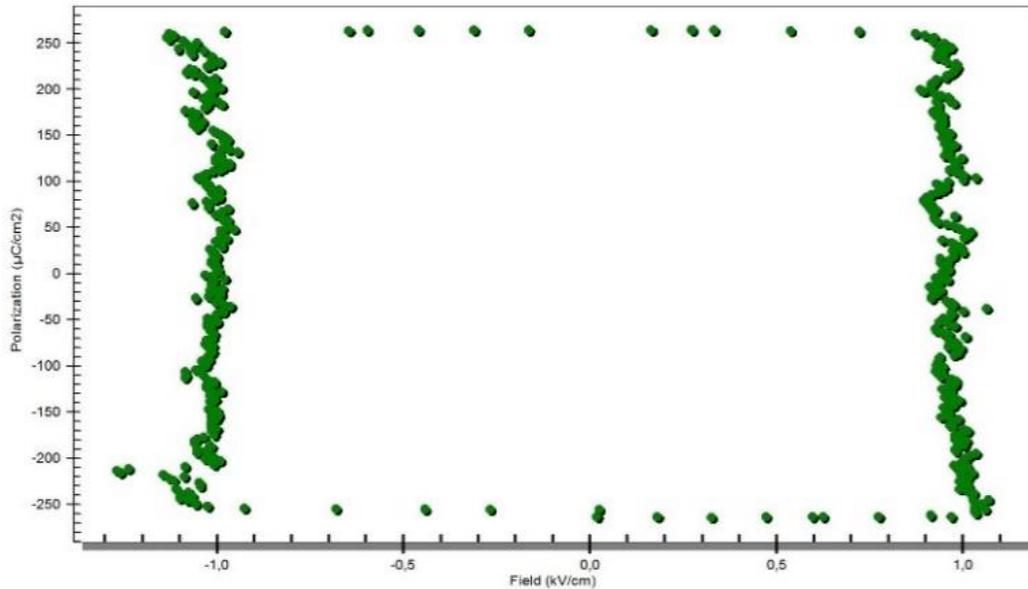


Fig. 2.14: Medida del ciclo de histéresis a 454 K.

Medidas en descenso de temperatura

Se programó la estufa a 446 K para hacer la primera medida. Luego, se descendió a 425 K mediante enfriamiento por refrigeración natural; esto ralentizó un poco la sesión. Se continuó enfriando hasta 383 K y finalmente a 328 K (Fig. 2.15).

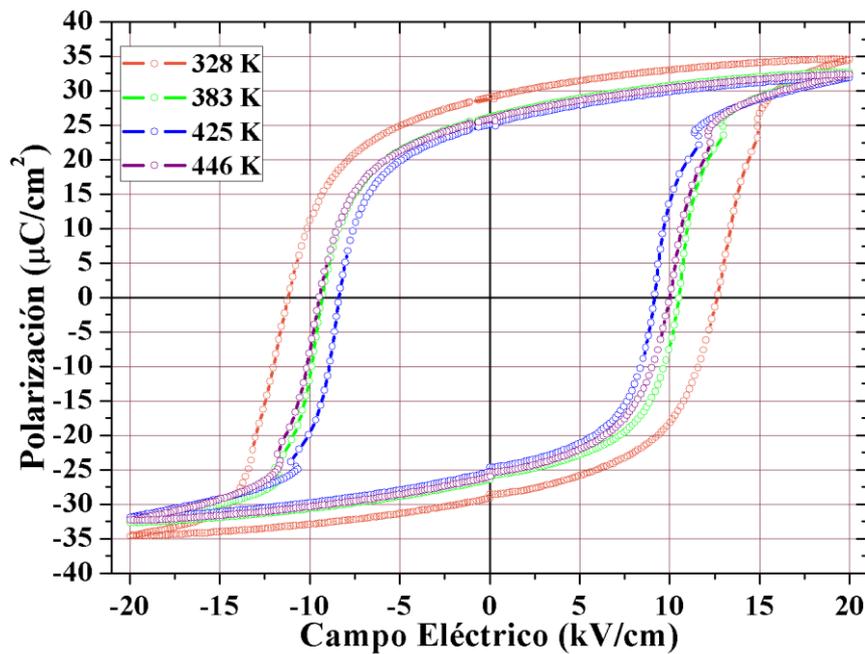


Fig. 2.15: Medidas del ciclo de histéresis en descenso de temperatura.

2.2.3 Resultados obtenidos

Este estudio se reduce a la obtención y análisis de varios parámetros característicos del ciclo de histéresis frente a la temperatura: polarización remanente, polarización de saturación, área del ciclo y campo eléctrico coercitivo. Se ha observado que todos los parámetros, anteriormente nombrados, disminuyen al aumentar la temperatura de la muestra y los valores obtenidos en el ascenso y el descenso son muy parecidos, como era de esperar dada la reversibilidad del proceso. A excepción de la primera medida en



descenso de temperatura, medida a 446 K (Fig. 2.15); comparando esta con la tomada a la misma temperatura, en ascenso de temperatura, se observa una mayor diferencia respecto a las otras medidas (Fig. 2.16.d) (Fig. 2.17). Dado que no se podían superar los 450 K, no fue posible detectar el cambio de fase ferroeléctrico-paraeléctrico, que se espera a 623 K para el **Pz27**, según el fabricante, pero se observó una disminución monótona de todos los parámetros que caracterizan el ciclo, sin llegar a hacerse cero. El área del ciclo disminuye más rápidamente, a continuación, le sigue el campo coercitivo, siendo la polarización de saturación el parámetro que disminuye más lentamente. Ambos, la polarización de saturación y la polarización remanente están relacionadas con la polarización espontánea que puede definirse en la estructura cristalina; sus valores están de acuerdo con lo que se observa para materiales de este tipo [22]. El valor del campo coercitivo está relacionado con la microestructura del material, en particular, con la formación de dominios. Ya hemos mencionado las diferentes formas de producirse dominios en este tipo de cerámicos, lo que explicaría valores muy altos del campo coercitivo en relación con otros ferroeléctricos, sin embargo, dichos campos se corresponden con los observados en otros materiales de este tipo [22].

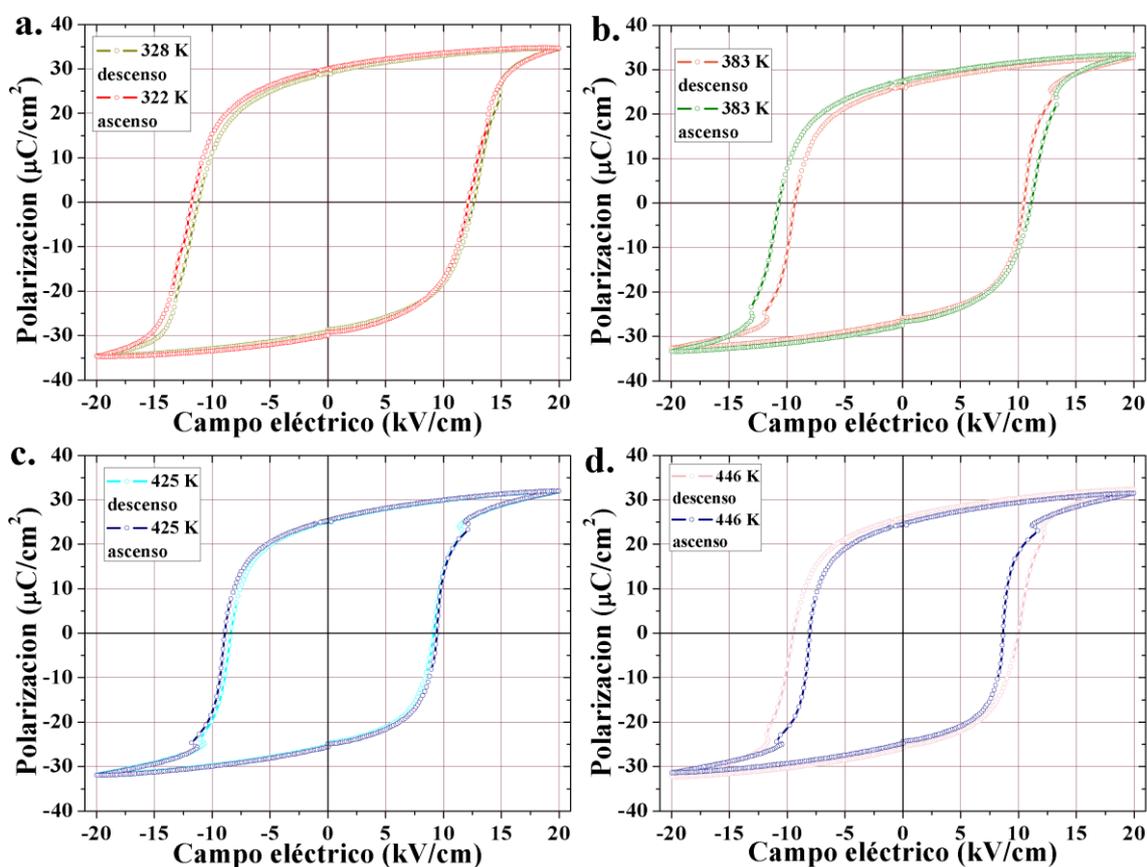


Fig. 2.16: Medidas comparativas de los ciclos de histéresis durante el descenso y ascenso de temperatura.



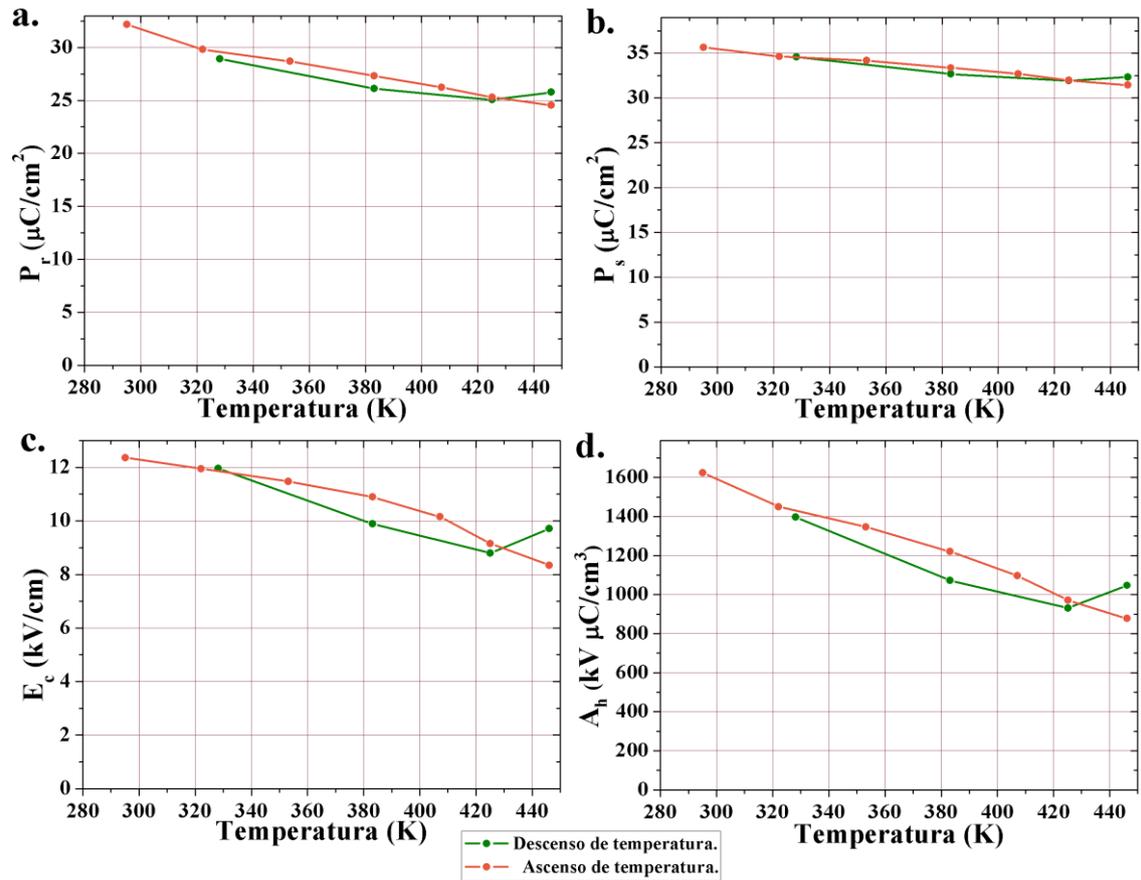


Fig. 2.17: Gráficas de la polarización remanente (P_r), polarización de saturación (P_s), campo eléctrico coercitivo (E_c) y área del ciclo de histéresis frente a la temperatura.

CAPÍTULO 3: DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO CRISTALINO

Abstract

After the measurements of the hysteresis cycles, a portion of the PZT powdered sample was used for the analysis by X-ray diffraction. With the diffraction experiment, several crystalline phases in the same sample were identify and the thermal dependence of their lattice parameters were obtained. Instrumentation and fundamentals of X ray powder diffraction were described, paying interest in the information obtained in a diffractogram: peak positions, intensities, profile width and shape. Following, the strategies of the “least square refinement” (Rietveld versus Le Bail methods) were explained for the collected data; giving the structural, profile and background models. Finally, for a better comparison of the results, we transform the matrix of lattice parameters. Although the Curie temperature was not reached, the trend of all parameters, in their respective thermal dependencies, was the expected one.

3.1 Instrumentación y condiciones experimentales

Después de realizar las medidas de los ciclos de histéresis, se aprovechó una de las partes de la pastilla PZT para realizar un análisis mediante difracción de rayos X; se lijó lo mejor posible para eliminar los electrodos metálicos y evitar que contaminase los resultados de la difracción. Luego, se molió en un mortero de ágata que garantizase un tamaño de grano suficientemente pequeño para obtener una mezcla homogénea de granos sin textura, donde estén aleatoriamente desorientados (Fig. 3.1). Con el experimento de difracción se pretende identificar una o varias fases cristalinas en la misma muestra, tratando de cuantificarlas y observar cómo evoluciona la estructura de dichas fases con la temperatura.



Fig. 3.1: (de izquierda a derecha) Trozos de muestra de **Pz27** después de eliminar los electrodos depositados y trocearlo, mortero para la molienda y polvo de **Pz27**.

Dentro del Servicio de Apoyo a la Investigación (SEGAI) se encuentra el Servicio Integrado de Difracción de Rayos X (SIDIX), que dispone de varios difractómetros para muestras policristalinas y monocristalinas, que permiten realizar diferentes tipos de experimentos en diferentes condiciones [23]. Para este análisis, se ha utilizado el difractómetro de muestras policristalinas, concretamente, la medida se realizó en un difractómetro de polvo PANalytical X'Pert Pro (Fig. 3.2).

Este equipo consta de una fuente de rayos X generada mediante un ánodo de Cu. Dicha radiación se obtiene al aplicar un voltaje en un tubo acelerador de electrones generado



por el calentamiento de un filamento de wolframio, consiguiendo que golpeen sobre un ánodo de cobre, que produce rayos X en su salida. Este tipo de ánodo emite en unas longitudes de onda λ características ($\text{Cu-K}\alpha$, $\text{K}\beta$) dentro de la región de los rayos X: en el espectro electromagnético. Mediante una óptica primaria se logra acotar, colimar y filtrar el haz incidente para obtener un haz monocromático y con una sección apropiada. Se emplea la geometría Bragg-Brentano en la que los rayos X difractados, después de pasar por la muestra, son detectados por reflexión. Mediante una óptica secundaria, el haz difractado puede ser tratado de la misma forma que al incidir.

En este instrumento se puede ajustar la configuración de las ópticas primaria y secundaria según el propósito de la medición. Para este estudio se utilizó como elementos primarios: un filtro de Ni para evitar la longitud de onda $\text{Cu-K}\beta$, seleccionando la longitud de onda $\text{Cu-K}\alpha$, que corresponde a las dos líneas $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ y $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_2) = 1,544426 \text{ \AA}$, una rendija antiscattering de 1° , otra rendija con divergencia de $1/2^\circ$ y un sistema de rendijas “soller” de 0.04 rad . Como elementos secundarios, se utilizaron rendijas “soller” y de divergencia con las mismas características.



Fig. 3.2: Difractómetro Panalytical X'Pert Pro.

Para recoger el haz difractado se utilizó un detector de área X'Celerator. Las medidas se recogieron en un rango angular de $4^\circ < 2\theta < 120^\circ$, tamaño del paso 0.01° y el tiempo de cada paso fue de 60 s. Además, el difractómetro consta de una cámara HTK-450 para poder cambiar la temperatura de la muestra. La muestra en polvo de **Pz27** fue sometida a las siguientes temperaturas: 298, 350, 400, 450, 500, 525, 550, 575, 600, 625, 650, 675 y 700K.

3.2 Fundamentos de la difracción de rayos X

El haz de rayos X monocromático que incidente sobre la muestra actúa como una red de difracción, porque las distancias entre planos atómicos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (Fig. 3.3). Dado que la muestra está compuesta por muchos cristales orientados aleatoriamente; la dispersión coherente de los planos atómicos con espaciado d de los diferentes cristalitos tendrá la forma de “cono de difracción” con semiángulo 2θ . El ángulo θ se corresponde con el calculado en la ley de Bragg [4] y tiene la siguiente expresión:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

donde, n : número entero; λ : longitud de onda del rayo incidente; d : distancia interplanar. θ : ángulo entre el rayo incidente y los planos de dispersión.



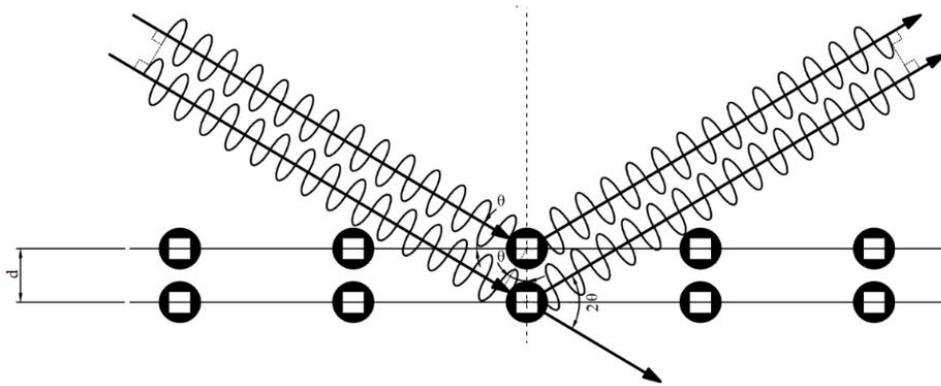


Fig. 3.3: Difracción de Bragg.

Los haces difractados por la muestra son recogidos por un detector cuya electrónica permite el trazado del *diffractograma*: representa la intensidad observada en función del ángulo de difracción (Fig. 3.4). A partir de las posiciones de los picos se pueden determinar la celda cristalina. Mientras que las intensidades permiten resolver, principalmente, sus posiciones atómicas. Los *diffractogramas* posibilitan la obtención de información a partir de la forma y anchura del perfil, incluso del fondo o “background”.

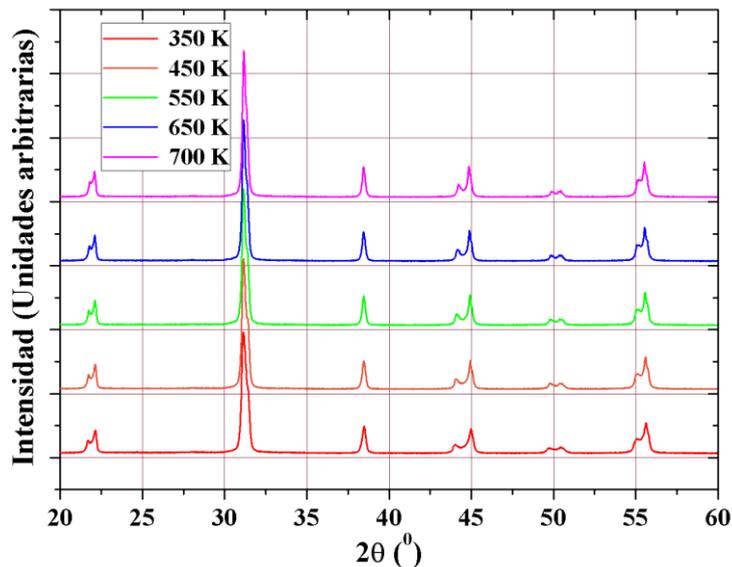


Fig. 3.4: Medidas experimentales de varios diffractogramas a diferentes temperaturas.

3.2.1 Posición d_{hkl} (espaciado de los planos recíprocos)

Se define como red recíproca al diagrama de puntos relacionados con los vectores perpendiculares a los planos cristalográficos: familias de planos que pueden definirse en la red directa de un cristal. Existe un punto con las componentes hkl en la red recíproca para cada plano cristalográfico. Un vector de la red recíproca \mathbf{H}_{hkl} corresponde al vector que va desde el origen del espacio recíproco o red recíproca hasta un punto cualquiera hkl :

$$\mathbf{H}_{hkl} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^* : h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (3.2)$$

donde:

$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$: vectores que definen la celda unitaria recíproca.

h, k, l : índices de Miller, componentes de cualquier vector de la red recíproca.



\mathbf{H}_{hkl} : vector perpendicular al plano cristalográfico hkl, siendo $|\mathbf{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$.

Un *difractograma* consta de una serie de picos en diferentes ángulos 2θ “reflexiones de Bragg” asentada en un fondo monótono. Las posiciones 2θ de estos picos están relacionadas con un determinado espaciado interplanar (d_{hkl}): según la Ley de Bragg. El método para la identificación de materiales desconocidos se basa, principalmente, en realizar una comparación de los datos experimentales, espaciados d y sus respectivas intensidades, con los almacenados en una gran base de datos para distintas fases cristalinas conocidas. Por otro lado, mediante la indexación de los picos y utilizando el software *FullProf Suite* [24], se puede obtener: los parámetros de la celda, el grupo cristalino y el grupo espacial inclusive. En nuestro caso, conocemos las fases cristalinas implicadas y no es necesario determinar el grupo espacial, ni los parámetros de celda que sí deberán ser refinados, como veremos más adelante.

3.2.2 Intensidades máximas $I(\mathbf{H})$

La intensidad total del haz de rayos X difractado, medida experimentalmente, se relaciona con su dispersión en las nubes electrónicas que conforman los átomos de la muestra; modificada por factores de polarización y absorción. Se puede considerar que el “scattering” de los rayos X por los electrones, alrededor del núcleo atómico, se puede describir mediante una transformada de Fourier de la densidad electrónica de cada átomo: se conoce como el “factor de scattering” o “factor de forma” $f(2\theta)$. Estos factores aumentan de manera monótona con el número de electrones que forman la nube electrónica de cada átomo. Por otra parte, los picos con mayores intensidades son debidos a dispersiones de los ángulos más pequeños; por tanto, se pierde información sobre sus desplazamientos más cortos [4]. Esto dificulta la determinación precisa de la posición de los átomos más ligeros, el oxígeno, en presencia de átomos más pesados: Pb, Ti ó Zn. Además, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ está relacionada con la disposición atómica en el cristal: como un motivo que se repite un gran número de veces, con simetría traslacional (o periodicidad), se puede representar mediante una serie de Fourier cuyos coeficientes son conocidos como los factores de estructura. Dentro de la celda unidad, los átomos presentan propiedades de repetición propias dentro de un grupo de operaciones de simetría. Se puede postular que la densidad $\rho(\mathbf{r})$ está localizada en los centros atómicos y se puede asignar a cada uno un factor de “scattering” $f(2\theta)$ determinado. Entonces, la correspondiente transformada de Fourier inversa se convierte en un sumatorio sobre N : posiciones atómicas en la celda unitaria [4]:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N f_i(2\theta) e^{2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \quad (3.3)$$

donde:

\mathbf{H} : un vector dado por los índices adimensionales hkl.

\mathbf{r}_j : coordenadas fraccionales de (x,y,z).

i : representa a cada átomo de la celda unidad.

Por tanto, a partir de las intensidades observadas de los picos de difracción $I_0(\mathbf{H})$ proporcionales a $F^2(\mathbf{H})$, se puede obtener la información sobre su estructura cristalina:

$$I_c(\mathbf{H}) = K m_H L_{pH} |F(\mathbf{H})|^2 \quad (3.4)$$



donde:

$F(\mathbf{H})$: Factor de estructura: Está acompañado por siguientes parámetros que se relacionan con la muestra y la geometría experimental que afectan a la intensidad:

K : factor de escala (se puede refinar).

M_H : la multiplicidad de cada difracción (hkl).

L_{pH} : el factor de polarización de Lorentz.

Además, existen otros efectos sobre la intensidad como son: la absorción, la preferencia de orientación y la extinción [25].

3.2.3 Anchura y forma del perfil de los picos de difracción $\Omega(2\theta)$

Los materiales reales presentan imperfecciones estructurales que producen una difusión de la intensidad alrededor de cada punto de la red recíproca. Hay dos categorías en las imperfecciones estructurales que pueden modificar el perfil del pico de difracción en una magnitud apreciable [25]. La primera es debida al tamaño finito de los dominios o tamaños del grano sobre los cuales la difracción se comporta de modo coherente. En este caso, el ensanchamiento de la línea es constante en la dirección d_{hkl} . La segunda categoría se debe a una distorsión en la red cristalina, por la aplicación de un estrés residual, sobre un gradiente de composición en la muestra; concretamente, el ensanchamiento del perfil difractado es directamente proporcional al orden de reflexión de Bragg. Los posibles gradientes de composición en la muestra, fruto de la mezcla de fases y los cambios de temperatura, han contribuido a la aparición de imperfecciones de segunda categoría.

3.3 Análisis de los resultados

3.3.1 Modelo para el refinamiento

El modelo adecuado para comparar o ajustar la intensidad calculada $y_c(2\theta_i)$, en cada ángulo $2\theta_i$, corresponde a la suma de contribución de todas las reflexiones vecinas en las posiciones $2\theta_j$, añadiendo la aportación del fondo en el mismo punto $y_b(2\theta_i)$ [26]:

$$y_c(2\theta_i) = \sum_j I_{cj} \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + y_b(2\theta_i) \quad (3.5)$$

Siendo Ω la función utilizada para modelar las áreas de los picos con normalización unitaria y multiplicada por el área I_{cj} de cada reflexión j . Calculada mediante diferentes formas según el método de refinamiento seleccionado, Rietveld [26] o Le Bail [27] y se realiza la suma de todas las reflexiones que contribuyan a la intensidad I_{cj} .

La función de perfil Ω más utilizada es la función de pseudo-Voigt: superposición lineal de funciones Gaussianas y Lorentzianas. Para la implementación y refinamiento del modelo propuesto se utilizó el programa *Fullprof* [24]. A continuación, se explica que parámetros se definen en las diferentes partes del modelo propuesto con el objetivo de refinarlos: describirán la estructura cristalina y la microestructura del compuesto estudiado.

a) Modelo estructural

Ya se ha comentado, mediante la comparación del patrón de la muestra policristalina con un patrón simulado, empleando la estructura cristalina de una fase conocida, obtenida en la base de datos cristalográficos, se puede identificar la fase de cualquier



compuesto conocido. Se aprovecha los parámetros de celda y las coordenadas atómicas conocidas para calcular las posiciones de cada reflexión de Bragg y sus correspondientes intensidades $I(\mathbf{H})$.

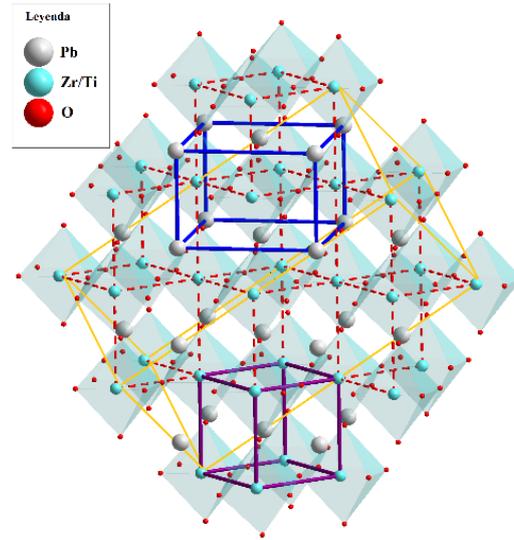


Fig. 3.5: Relación entre las celdas unidades de las diferentes fases ferroeléctricas: violeta, celda tetragonal; azul, monoclínica; naranja, romboédrica-hexagonal.

Se realizó una búsqueda de varias estructuras PZT en la base de datos ICSD [28] y se ha seleccionado los correspondientes ficheros *.cif (Crystallographic Information File) donde aparece toda la información sobre sus estructuras cristalinas: la celda unidad (a , b , c , α , β , γ) y las posiciones atómicas de [Pb (x,y,z), Zr (x,y,z), Ti (x,y,z) y O (x,y,z)] que conforman la denominada unidad asimétrica, más la simetría dada por el grupo espacial. El resto de las posiciones atómicas, en la celda unidad, se genera con las operaciones de simetría correspondientes al grupo espacial. En particular, se ha considerado un modelo estructural formado por la mezcla de tres fases cuyos grupos espaciales son: $P4mm$, tetragonal; Cm , monoclínica y $R3c$, romboédrica-hexagonal; por ser este el propuesto mayoritariamente en la mayoría de compuestos intermedios de Zr/Ti [11]: se ha tomado como punto de partida para los posteriores refinamientos. En el siguiente dibujo aparecen superpuestas las celdas unidades correspondientes a cada grupo espacial anteriormente nombrado (Fig.3.5).

b) Modelo de función de perfil y microestructura

Se emplea normalmente una función modificada Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings que involucra correcciones de asimetría por divergencia axial [26]. Esta función contempla los efectos de ensanchamiento, ya explicados, debidos a las microdeformaciones y al tamaño de grano o de dominio. Para este tipo de función, la forma y anchura β del perfil poseen una mezcla de componente gaussiana y lorentziana:

$$\Omega(2\theta, \beta) = \eta \cdot L(2\theta, \beta_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, \beta_G) \tag{3.6}$$

$$\beta_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \cdot \tan \theta + Z \tag{3.7}$$

$$\beta_G^2 = \frac{P}{\cos^2 \theta} + U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \tag{3.8}$$

Los parámetros X, Y, Z, P, U, V y W se pueden refinar [25]. En concreto, los parámetros U e Y: El parámetro U da información directa sobre las microdeformaciones



$\Delta d/d$, siendo d el espaciado interplanar, el parámetro X proporciona información directa sobre los tamaños del grano o de sus dominios, dada la misma dependencia del ángulo θ que tiene la anchura gaussiana: aparece en la misma fórmula de Scherrer. El parámetro Y posee una dependencia similar con el ángulo θ al parámetro U , puede tener información sobre los tamaños del grano, difícil de deducir. El resto de parámetros tiene que ver con la resolución instrumental. Para obtener unos valores de partida correctos, se hace necesario la realización del experimento de difracción con una muestra estándar. La anchura de los picos es suficientemente amplia, resultando suficiente con fijarse mediante valores cercanos a los obtenidos para otros experimentos.

c) Background

El “background” es a menudo ignorado en el análisis de la difracción en polvo; sin embargo, es esencial durante las etapas finales en el refinamiento de perfil. Esto puede revelar rasgos que indican, por ejemplo, la presencia de una fase amorfa o algún “scattering” difuso que apunte la existencia de un ordenamiento local o agrupamiento en su estructura. La intensidad del “background” se puede estimar por medio de una extrapolación lineal, entre puntos, cuyas intensidades no contribuyan a los picos de difracción o mediante un polinomio empírico: cuyos coeficientes se pueda refinar. En este compuesto se ha tratado el fondo como si fuese un material amorfo; utilizando la ecuación de dispersión de Debye que permite calcular el espaciado interatómico de los primeros vecinos [25]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^N f_i(q) \left[\sum_{j=1}^N f_j(q) \cdot \frac{\sin(q \cdot r_{ij})}{q \cdot r_{ij}} \right] \quad (3.9)$$

donde:

N : el número de átomos.

$f_i(q)$: el factor de scattering atómico para el átomo “ i ”.

q : vector de scattering.

r_{ij} : la distancia entre el átomo “ i ” y el átomo “ j ”.

La magnitud del vector de dispersión $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ está en unidades de distancia de retículo recíproco.

Se han refinado dos distancias promedio Pb...Pb y Ti/Zr...Ti/Zr correspondientes al lado de la celda cúbica.

3.3.2 Estrategias para el refinamiento

a) Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld [26] aplica mínimos cuadrados a un perfil teórico donde cada intensidad $y_c(2\theta_i)$, tomada para cualquier ángulo $2\theta_i$, se ajuste lo mejor posible con los valores experimentales $y_o(2\theta_i)$. Calcula las posiciones iniciales de los picos $2\theta_j$ a partir de los parámetros de la celda susceptibles de ser refinados. También se puede refinar las posiciones atómicas y sus desplazamientos, a partir de la agitación térmica: ajustando las intensidades teóricas $I_c(\mathbf{H})$ de los picos de difracción a las observadas experimentalmente $I_o(\mathbf{H})$ y calculadas en sus valores máximos $I_c(\mathbf{H})$. Es decir, se refinan las posiciones iniciales conocidas al comparar las intensidades observadas frente a las calculadas.



Inicialmente se realizó este tipo de refinamiento, partiendo de los datos estructurales de los fiheros *.CIF de tres estructuras cristalinas escogidas con sus tres grupos espaciales: nombradas con anterioridad. Los parámetros iniciales del perfil se obtuvieron a partir de datos de perfil de refinamientos antiguos: difractogramas experimentales realizados con el mismo equipo y en condiciones similares. Inicialmente, se tomaron puntos que simulen el “background”, posteriormente se optó por refinar la función de Debye con distancias interatómicas similares a las encontradas en las estructuras cristalinas escogidas.

b) Refinamiento Le Bail

La baja resolución de los difractogramas representó un hándicap; no se obtuvieron buenas intensidades que permitiera determinar la estructura cristalina para lograr un refinado del modelo propuesto al completo. Concretamente, no se lograron refinar las posiciones del oxígeno y su desplazamiento térmico en su fase más minoritaria; además, costaba mucho alcanzar la convergencia del ajuste y tampoco se pudieron refinar los factores de ocupación del Ti/Zr en cada fase¹; por consiguiente, se recurrió al método de Le Bail [27] para obtener la descomposición del patrón y realizar el refinamiento del perfil completo. Se utilizaron los mismos parámetros de celda y de perfil, incluyendo el “background”, que en el método de Rietveld sin información previa de su estructura: las coordenadas atómicas y los desplazamientos térmicos de cada átomo. No se añadieron al refinamiento otros parámetros relacionados con la intensidad. Al empezar por el refinamiento Rietveld y tras pocos ciclos de refinamiento se tomaron, como parámetros iniciales de celda y de perfil, valores muy próximos a los que resultaron definitivos; se empleó un proceso iterativo que permite ajustar el difractograma calculado al observado, basado en un ajuste de mínimos cuadrados. A partir de las intensidades experimentales del difractograma $I_c^0(\mathbf{H})$ estimadas inicialmente; las nuevas intensidades en el ciclo n+1 se calculan mediante la siguiente formula:

$$I_c^{n+1}(\mathbf{H}) = \sum_i I_c^n(\mathbf{H}) \Omega(2\theta_i) \left[\frac{y_o^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)}{y_c^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)} \right] \tag{3.10}$$

Resultó ventajoso comenzar con el refinamiento Rietveld, dado que no es recomendable emplear el tipo Le Bail para mezcla de fases con estructuras tan similares; el solapamiento de los picos dificulta la obtención de una intensidad $I_c^0(\mathbf{H})$ adecuada para cada fase.

c) Factores de acuerdo

En ambos enfoques se realiza un ajuste por mínimos cuadrados. Los parámetros que definen el modelo se refinan hasta que alcance la convergencia; determinada por la siguiente expresión que debe ser un mínimo:

$$S = \sum_{i=1}^N [y_o(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)]^2 \tag{3.11}$$

También, se puede utilizar una expresión similar con un factor de ponderación w_i [26]. El sumatorio se aplica a todos los puntos de los datos del patrón de difracción, se obviaron: los rangos angulares $0^\circ < 2\theta < 15^\circ$, porque no había picos de Bragg y de $95^\circ < 2 < 120^\circ$, porque los picos eran muy poco intensos y demasiado solapados. Para

¹ Se consideraron las proporciones $\frac{Ti}{Zn}: \frac{0,6}{0,4}$, P4mm; $\frac{0,5}{0,5}$, Cm y $\frac{0,4}{0,6}$, R3c.



determinar la calidad del acuerdo obtenido, entre los valores observados (y_o) y calculados (y_c), se utiliza el conjunto de factores convencionales siguiente:

$$\text{El perfil: } R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (3.12)$$

$$\text{El perfil ponderado: } R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |y_{oi}|^2} \right]^{1/2} \quad (3.13)$$

$$\text{Las intensidades integradas: } R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k I_k} \quad (3.14)$$

$$\text{Valor esperado: } R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i (w_i \times y_{oi}^2)} \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

$$\text{Bondad del ajuste: } \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.16)$$

donde:

N: el número total de puntos en el patrón menos el número total de puntos excluidos.

P: el número de parámetros refinados.

C: el número de funciones restrictivas estrictas.

Siendo N-P+C el valor que corresponde con el número de grados de libertad.

w_i : el peso de las observaciones, calculado como:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{oi}} \quad (3.17)$$

Siendo σ_{oi} , la i-ésima varianza de y_o .

Teniendo en cuenta los valores obtenidos de R y las desviaciones estándares, se puede considerar que los ajustes calculados han sido satisfactorios (Tabla. 1).

P4mm	mínimo	máximo	Diferencia
R_{bragg}	0,274	1,04	0,766
R_f	0,291	0,655	0,364
Cm	mínimo	máximo	Diferencia
R_{bragg}	0,326	0,889	0,563
R_f	0,298	0,736	0,438
R3c	Mínimo	máximo	Diferencia
R_{bragg}	0,362	0,659	0,297
R_f	0,271	0,814	0,543

Tabla.1: Valores de R: máxima, mínima y su diferencia para el refinamiento Le Bail.

En la figura 3.6, se muestra un refinamiento Rietveld (Fig 3.6.a) donde se puede observar que la diferencia entre el difractograma observado y el calculado es apreciablemente mayor que en el caso del refinamiento Le Bail (Fig 3.6.b), ambos tomados a 600 K. Además, los factores de acuerdo y las desviaciones estándar del refinamiento Rietveld son bastante grandes para que se considere este ajuste.



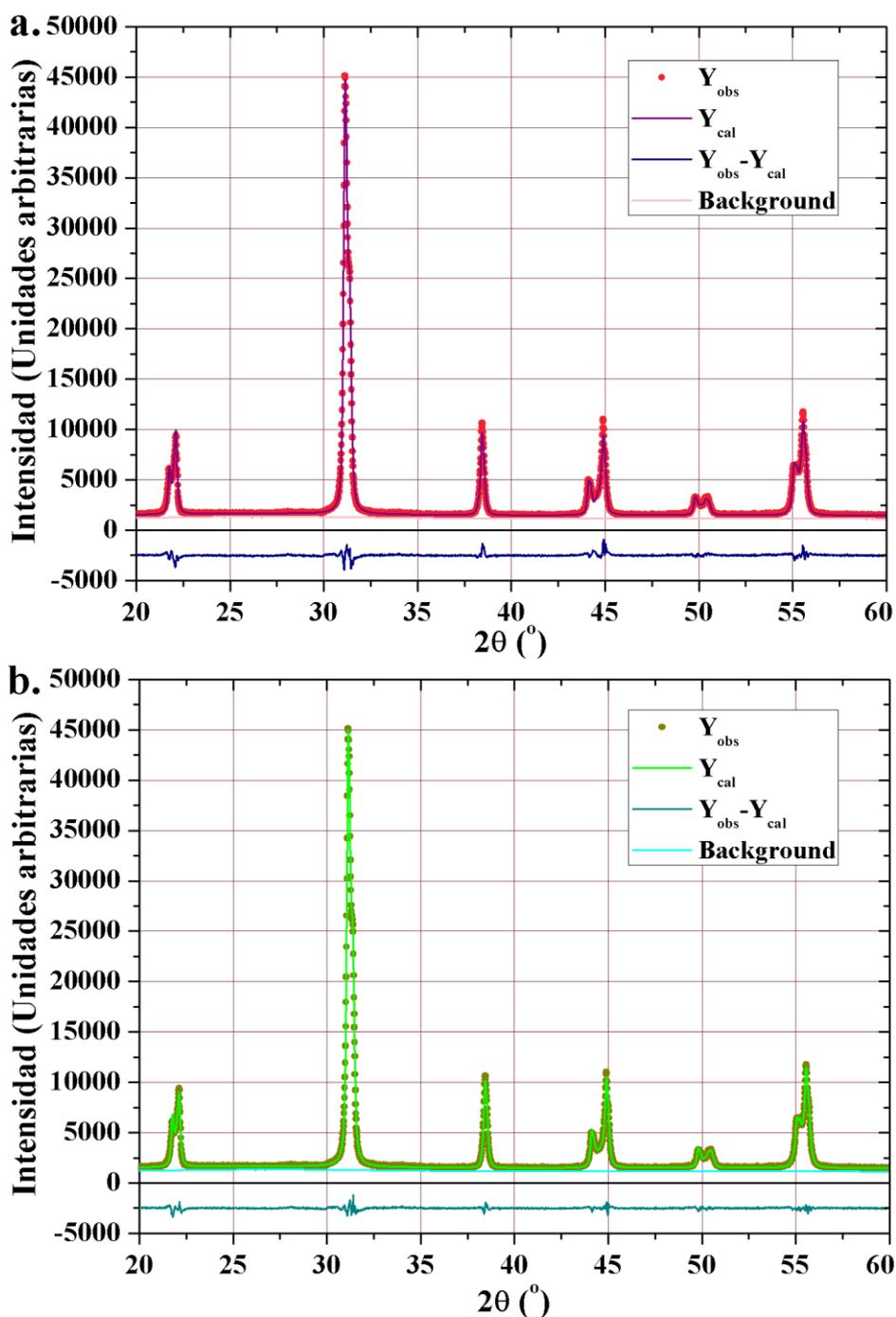


Fig. 3.6: Difractogramas tomados a 600 K donde se representa valor el observado, calculado, su diferencia y los picos de Bragg tras un refinamiento: a, Rietveld; b, Le Bail.

3.4 Discusión de los resultados

En la figura siguiente, se representa una composición de gráficas donde aparece la comparación de diferentes picos: relacionados con las distancias interplanares de la fase cúbica Pm3m a diferentes temperaturas. Se observa cómo la fase tetragonal (púrpura), es mayoritaria, durante todo el intervalo de temperaturas, mientras que las fases monoclinicas (azul) y rómbica (naranja) son minoritarias (Fig. 3.7). De hecho, a medida que aumenta la temperatura, la fase monoclinica parece que va desapareciendo. Los difractogramas tienen un ajuste aceptable, pero no son lo suficientemente precisos para



poder cuantificar la proporción de las diferentes fases cristalinas. Sin embargo, los resultados obtenidos son similares a los que se presentan en un estudio reciente [29].

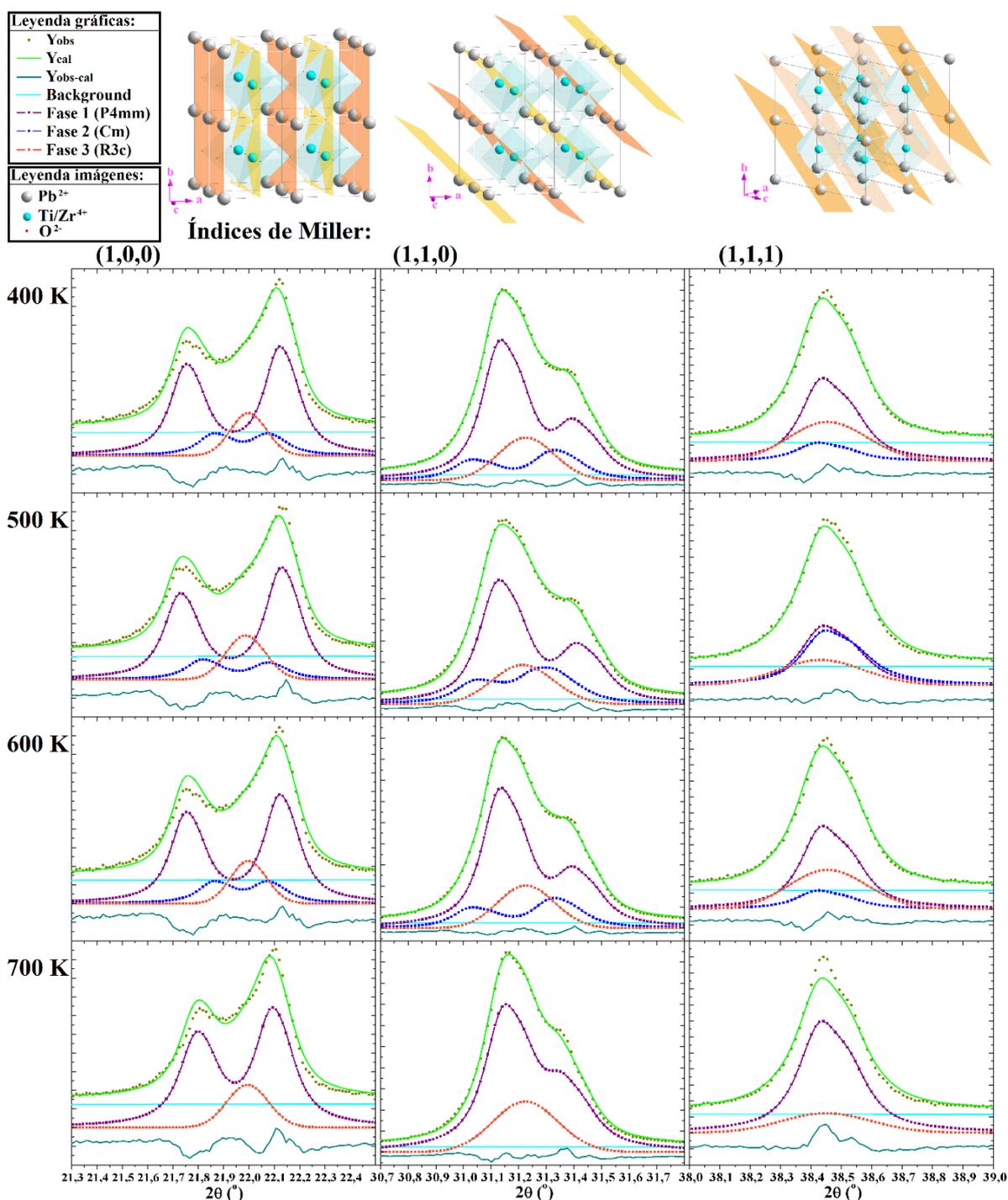


Fig. 3.7: Zoom de picos equivalentes a los planos principales de la fase cúbica $Pm-3m$ para cada una de las tres fases (refinamiento Le Bail): difractograma observado, calculado, diferencia de fases y picos de Bragg; también se representa el difractograma calculado de cada fase. Acompañado de su estructura con los diferentes planos principales.

3.4.1 Evolución de la celda unidad en las diferentes fases

De acuerdo con el desplazamiento para los ángulos menores de las reflexiones de Bragg, al aumentar la temperatura, generalmente se observa un aumento de las longitudes de los parámetros **a**, **b** y **c** de las celdas unidad, correspondientes a las tres fases. Por otra parte, se confirma que no se alcanzó la fase paraeléctrica, en el rango de temperaturas estudiado, en el experimento de difracción: corresponde al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ con celda cúbica. Sin embargo, es interesante comparar el comportamiento de la estructura cristalina de las diferentes fases ferroeléctricas frente al incremento de temperatura; así que, se necesita describir en un mismo sistema de ejes; suele ser más fácil determinar las relaciones de transformación, matriz de transformación **T**, de la celda unidad (**a**, **b**, **c**, α , β , γ) del grupo espacial más simétrico para calcular la celda unidad del grupo menos simétrico. En nuestro caso, necesitamos la matriz de transformación \mathbf{T}^{-1} , para realizar la operación inversa. Dado que algunas celdas unidad de las diferentes fases ferroeléctricas no son ortogonales; tenemos que acudir a la matriz métrica **M** que contiene toda la información sobre la celda unidad de los diferentes grupos cristalográficos [30].

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \vec{a}\vec{a} & \vec{a}\vec{b} & \vec{a}\vec{c} \\ \vec{b}\vec{a} & \vec{b}\vec{b} & \vec{b}\vec{c} \\ \vec{c}\vec{a} & \vec{c}\vec{b} & \vec{c}\vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & abc\cos\gamma & accos\beta \\ bac\cos\gamma & b^2 & bcc\cos\alpha \\ cac\cos\beta & cbc\cos\alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Si se quiere calcular la “celda unidad transformada” (a' , b' , c' , α' , β' , γ'), con la métrica **M'**, a partir de la celda unidad calculada experimentalmente (**a**, **b**, **c**, α , β , γ), con la métrica **M**, hay que realizar la siguiente operación matricial: $\mathbf{M}' = \mathbf{T} \mathbf{M} \mathbf{T}^{-1}$. En la Base de datos “Bilbao Crystallographic Server” [31] se consigue las matrices de transformación **T** del grupo espacial cúbico más simétrico; partiendo de la fase paraeléctrica a los diferentes “subgrupos” menos simétricos de las fases ferroeléctricas. Las matrices de transformación del grupo espacial $Pm\bar{3}m$ a los grupos espaciales: $P4mm$, Cm y $R3c$. Calculadas son:

$$Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, Pm\bar{3}m \rightarrow Cm \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}, Pm\bar{3}m \rightarrow R3c \begin{pmatrix} 0 & -1/2 & -1 \\ 1/2 & 0 & -1 \\ 1/2 & -1/2 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Y las correspondientes matrices de transformación de los subgrupos ferroeléctricos al cúbico:

$$P4mm \rightarrow Pm\bar{3}m \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, Cm \rightarrow Pm\bar{3}m \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, R3c \rightarrow Pm\bar{3}m \begin{pmatrix} -1/3 & 2/3 & 1/3 \\ -2/3 & 1/3 & -1/3 \\ -1/6 & -1/6 & 1/6 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

En la tabla 2 se presentan los nuevos parámetros de celda para cada grupo espacial ferroeléctrico, en función de los parámetros de celda del grupo espacial paraeléctrico, mediante la matriz **M'**. Entonces se pueden comparar gráficamente los parámetros de la celda unidad (a' , b' , c' , α' , β' , γ') de todas las fases ferroeléctricas para discutir su evolución al aumentar la temperatura.



	P4mm $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ *	Cm $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$	R3c (forma hexagonal) $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$
$a'^2 =$	a^2	c^2	$\frac{5a^2 + 4a^2 \cos \gamma}{9} + \frac{c^2}{36}$
$b'^2 =$	a^2	$\frac{a^2 + b^2}{4}$	$\frac{5a^2 + 4a^2 \cos \gamma}{9} + \frac{c^2}{36}$
$c'^2 =$	c^2	$\frac{a^2 + b^2}{4}$	$\frac{2a^2 - 2a^2 \cos \gamma}{9} + \frac{c^2}{36}$
$b \cdot c \cdot \cos \alpha =$	0^*	$\frac{a^2 - b^2}{4}$	$\frac{-3a^2 - a^2 \cos \gamma}{9} + \frac{c^2}{36}$
$a \cdot c \cdot \cos \beta =$	0^*	$\frac{-a \cdot c \cdot \cos \beta}{2}$	$\frac{-3a^2 - a^2 \cos \gamma}{9} + \frac{c^2}{36}$
$a \cdot b \cdot \cos \gamma =$	0^*	$\frac{-a \cdot c \cdot \cos \beta}{2}$	$\frac{-5a^2 - 4a^2 \cos \gamma}{9} + \frac{c^2}{36}$

Tabla. 2: Términos de la matriz M.

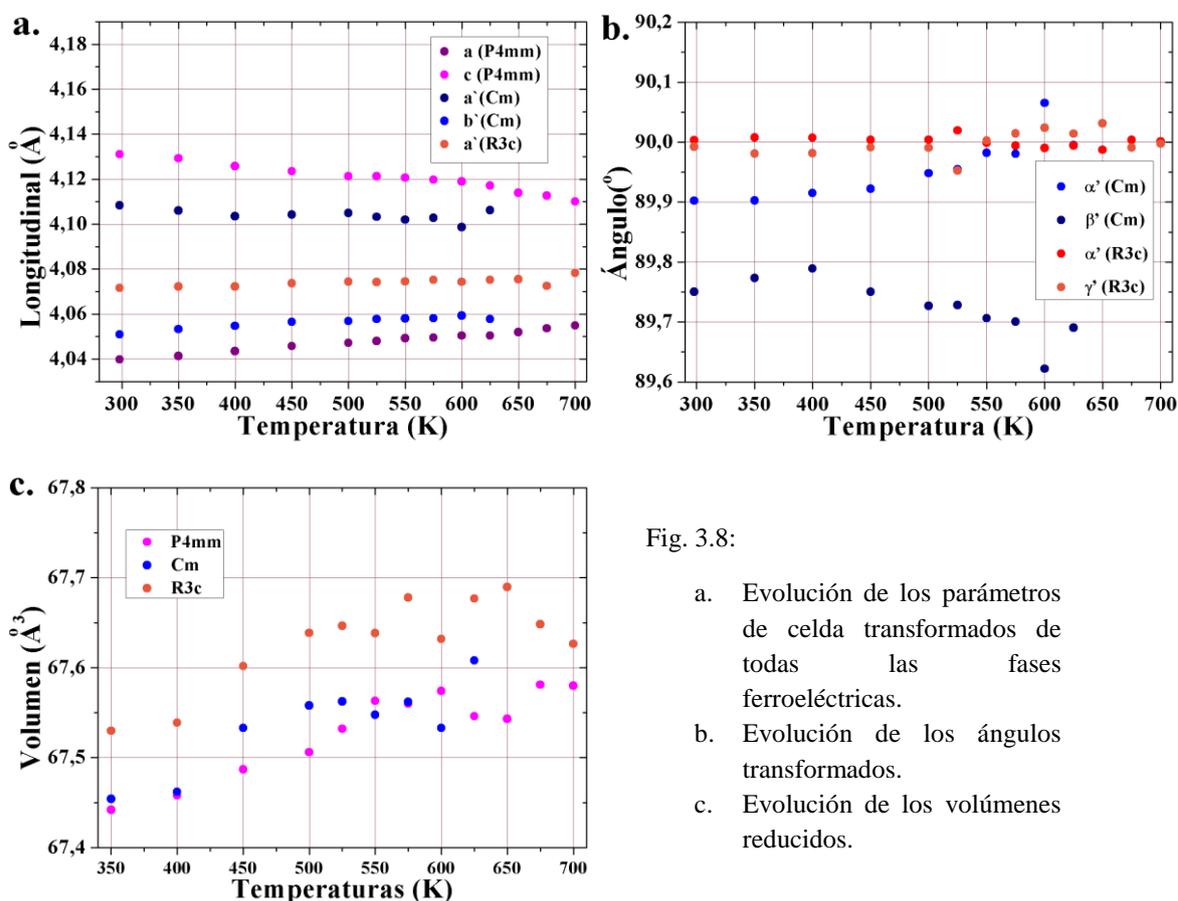


Fig. 3.8:

- Evolución de los parámetros de celda transformados de todas las fases ferroeléctricas.
- Evolución de los ángulos transformados.
- Evolución de los volúmenes reducidos.

Los parámetros longitudinales de la fase monoclinica (*Cm*) convergen hacia la tetragonal (*P4mm*); la fase monoclinica desaparece a partir de 600 K (Fig. 3.8.a). También se observa que los parámetros *a* y *c* de la fase tetragonal y el parámetro *a* de la fase rómbica (*R3c*) tiendan a converger a alta temperatura. Es característico de las fases morfotrópicas que dicho parámetro se encuentre entre los valores de los correspondientes a la fase tetragonal [29]. Los ángulos α' y β' de la fase monoclinica deben ser ángulos suplementarios, como se observa en la figura; mientras que la



diferencia entre el ángulo α' y γ' de la fase rómbica debe disminuir al aumentar la temperatura (Fig. 3.8.b), aunque no se aprecia con claridad. Los volúmenes de las tres fases tienden a un valor que, extrapolando, debería corresponder con el volumen de la fase cúbica (Fig. 3.8.c).

3.4.2 Evolución de la microestructura y del background

En la figura 3.8.a se puede observar la evolución de los parámetros del perfil U e Y obtenidos, tal y como se ha explicado en los refinamientos Le Bail. Se observa claramente que el parámetro U disminuye al aumentar la temperatura hasta llegar a 600 K; se puede relacionar este resultado con la pérdida de la fase monoclinica al aumentar la temperatura. El hecho de que desaparezcan fases cristalinas (mayor facilidad para moverse las paredes de los dominios) puede también explicar que la disminución del campo coercitivo sea proporcionalmente mayor que la de la polarización remanente (ver apartado 2.2.3). También, disminuye la anchura gaussiana debida al desorden estadístico. El parámetro Y permanece prácticamente constante, dicho parámetro podría tener que ver con la resolución instrumental, en lugar de con la muestra.

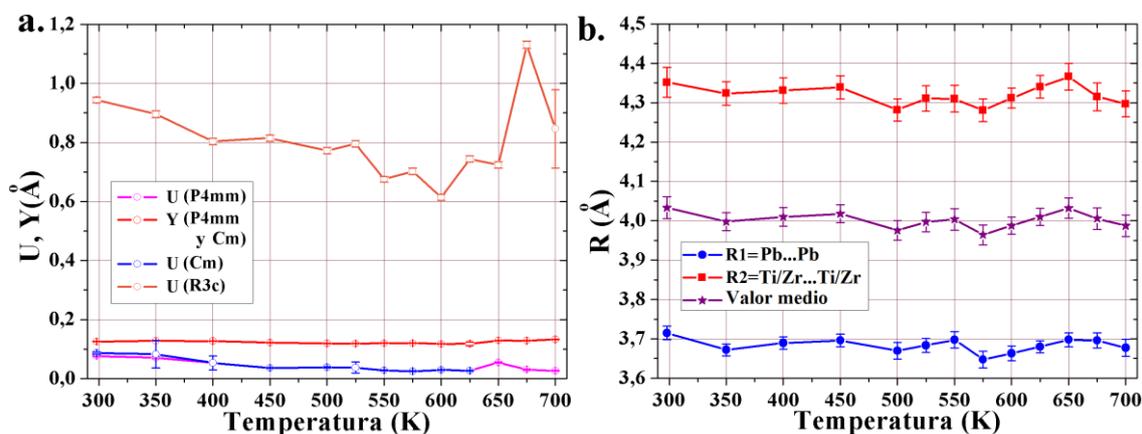


Fig. 3.9: a., valores de U e Y de las tres fases; b., distancia promedio de los átomos: R1= Pb...Pb, R2= Ti/Zr...Ti/Zr y su valor medio.

Finalmente se ha representado la evolución de las distancias promedio de Pb...Pb y Ti/Zr...Ti/Zr (Fig. 3.9.b), que están relacionadas con los parámetros de celda de todas las fases. Puede distinguirse una pequeña tendencia a aumentar al elevar la temperatura; sin embargo, se observa una perfecta correlación entre ambas longitudes: refinadas de forma independiente. Esto indica que el modelo de “background” propuesto es muy realista.

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS TÉRMICO Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Abstract

As discussed in previous results the limitations of the two equipments, for the ferroelectric and crystal structure characterization by the hysteresis cycle visualization and the X ray data collection, respectively, didn't allow measuring at sufficiently high temperatures. This prevented the observation and analysis of the ferroelectric-paraelectric phase transition. In order to establish a better correlation between the structural and the dielectric properties, other two techniques were added for this work: thermal analysis and impedance spectroscopy. Both techniques allowed reaching temperatures sufficiently high in the sample, in order to observe the expected phase transition. These experiments were carried out in the final stage of this Project and the results were analysed briefly. However, they were compared to determine: the transition temperature, possible range of coexistence of phases and thermal hysteresis. In addition, it has been introduced the fundamentals of both techniques and their experimental conditions.

4.1 Análisis térmico: fundamentos y medidas experimentales

Se recurrió al Servicio de Análisis Térmico (SAT), en el Servicio de Apoyo a la Investigación (SEGAI) [32], para la realización de las primeras “medidas térmicas”. Esta sección dispone de un equipo de Análisis Termogravimétrico y de Análisis Térmico Diferencial Simultáneo, *modelo Pyris Diamond TGA/DTA (Perkin Elmer)* (Fig.4.1). Se colocó alrededor de 10 mg de muestra en polvo de PZT, en un crisol de platino sobre un portamuestras. Se programó un ciclo de subida y bajada de temperatura en un rango de 25°C a 1000°C con una velocidad de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno.



Figura 4.1: Conjunto del equipo de SAT de izquierda a la derecha: a) Perkin Elmer TMA; b) Pyris Diamond TGA/DTA (Perkin Elmer); c) espectrómetro de masas cuadrupolar mod. QMS 300 M3 (Thermostar).

4.1.1 Fundamentos del Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se trata de una técnica que permite registrar la masa de una muestra, en función de la temperatura o su tiempo de calentamiento y enfriamiento, mediante el empleo de una termobalanza (referencia). Una variación en la masa provoca la desviación del brazo



que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. Esta variación de la corriente fotodiódica se aplica y se recoge como información de la variación de la masa del sistema. Las características de las curvas termogravimétricas TG se ajustan a un compuesto o material determinado, como una huella dactilar, debido a la secuencia única de las transformaciones físicas y químicas que ocurren durante dicho ciclo. La variación de masa es debida a la formación y ruptura de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos procesos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles que provocan una disminución de la masa de la muestra [33].

4.1.2 Fundamentos del Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Este análisis se realiza de manera simultánea con el TGA. Su objetivo consiste en medir diferencias de temperatura en función del tiempo, entre la muestra de estudio y una de referencia interna; se emplean dos termopares en contacto directo, uno a uno, con dichas muestras. La diferencia de temperatura observada corresponde, en medidas directas de los termopares, a una magnitud del orden del microvoltios (μV). Esta técnica permite medir transiciones, reacciones endotérmicas y exotérmicas, en función de la diferencia de temperatura medida [33].

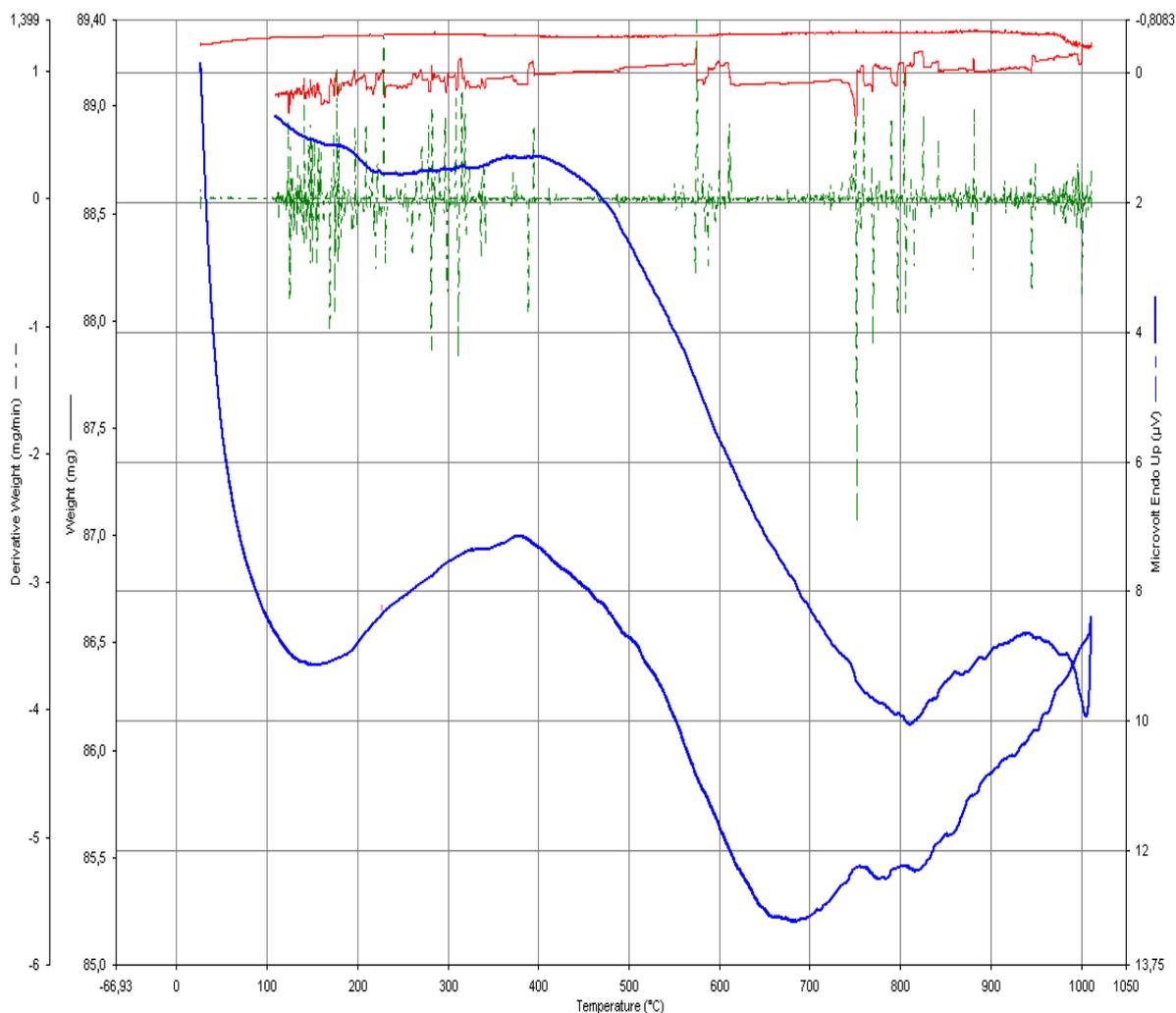


Fig. 4.2: Termograma de la muestra del **Pz27** durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento: En rojo, se representa la curva TGA; en verde, la derivada de la curva TGA; en azul, se representa la curva DTA.



4.1.3 Primeros resultados

Las medidas simultáneas, realizadas mediante el TGA y DTA, se representan en el termograma (Fig. 4.2). Se puede apreciar de las curvas TG (en rojo) y DTG (en verde) derivada del TG; no se produce una apreciable pérdida de masa dentro del intervalo de temperaturas medido. Esto supone que la curva DTA (en azul), una vez corregida del efecto de la línea de base informa sobre procesos internos de la muestra que no conllevan pérdidas de agua o la formación de productos químicos volátiles. Para ello se ha restado a la curva DTA la recta obtenida entre dos puntos escogidos, antes y después de la transición, donde se observe un comportamiento lineal. Además, los nuevos valores, el área encerrada bajo la curva DTA, deben estar relacionados con la entalpía de los procesos térmicos que entran en juego (referencia), pero para ellos debe estar calibrado el equipo con alguna muestra estándar.

4.2 Espectroscopía de Impedancia: fundamentos y medidas experimentales

4.2.1 Instrumentación

Las medidas espectroscópicas de impedancia se realizaron mediante un analizador de impedancia Hewlett-Packard 4192 A: se mide la impedancia total $Z(\omega)$ del sistema celda-muestra en función de la frecuencia (ω) y de la temperatura. El equipo consiste en un puente de impedancias al que se conecta una celda, con la muestra a estudiar, y provista de dos electrodos idénticos, que permiten aplicar un voltaje alterno entre las caras de la muestra en contacto. Este instrumento permite variar la amplitud del voltaje V_m desde 5 mV hasta 1,1 V y la frecuencia en el intervalo comprendido entre 5 Hz a 13 MHz. La celda utilizada consiste en un condensador de placas plano paralelas situado en el extremo de una línea coaxial (Fig. 4.3.a). Antes de realizar cualquier medida, se procedió a la calibración de la celda a partir de una muestra de referencia. A continuación, se preparó la muestra a analizar. En nuestro caso, se utilizó uno de los fragmentos de la muestra con la que se realizó la difracción en rayos X (ver 2.1.1). Para finalizar, el conjunto muestra-celda fue encerrado en un horno para su estudio en función de la temperatura. Todo el sistema era controlado, vía un software desarrollado en colaboración con el Servicio de Electrónica de nuestra Universidad, por un ordenador portátil.

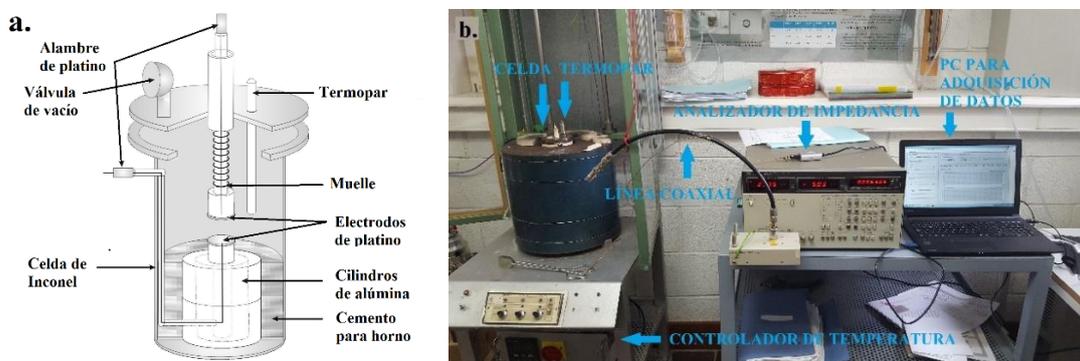


Fig. 4.3: a., diagrama de la celda utilizada en espectroscopía de impedancia; b., montaje experimental para analizar una muestra mediante espectroscopía de impedancia a altas temperaturas.

En la Fig. 4.3.b se muestra el conjunto completo del equipo experimental utilizado. Las mediciones de la impedancia $Z(\omega)$ se realizaron durante un ciclo de calentamiento y

enfriamiento en el intervalo de temperatura de 500 K a 900 K, a una velocidad de 1,2 K/min, tomando medidas cada 20 K.

4.2.2 Fundamentos de la Espectroscopía de Impedancias

La espectroscopía de impedancia o dieléctrica se ha convertido en una herramienta fundamental para la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales. Se puede aplicar para la investigación de la dinámica de cargas, ligadas o libres, en las regiones interfaciales de cualquier tipo de materiales sólidos o líquidos: dieléctricos moleculares o iónicos, semiconductores, electrónicos mixtos.

Los fundamentos de la espectroscopía de impedancia han sido descritos por Mc Donald *et al* [34]. Esta técnica se basa en la aplicación de una tensión conocida V_m a la muestra por medio de dos electrodos, que podría ser función de la frecuencia y la temperatura. Después, se examina la respuesta de la muestra, a dicho estímulo, en forma de intensidad o voltaje de salida. Al excitarla eléctricamente ocurre una multitud de procesos microscópicos, en toda la muestra, donde se incluye: la relajación dipolar, iónica y molecular, a frecuencias más bajas o procesos de resonancia atómica y electrónica a frecuencias más altas (Fig. 4.4).

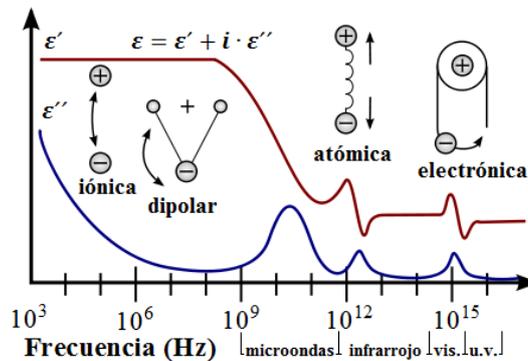


Fig. 4.4: Espectro de permitividad dieléctrica en función de la frecuencias. Se muestra la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad así como los diversos procesos asociados dependiendo del intervalo de frecuencia (relajación y resonancia) [35].

La espectroscopía de impedancia convencional mide la impedancia $Z^*(\omega)$ del conjunto muestra-celda aplicando una tensión V_m , con una única frecuencia ω , a las caras planoparalelas de la muestra; estimando el desplazamiento de la fase θ y la amplitud de la corriente I_m resultante en dicha frecuencia ω . El voltaje y la corriente salientes pueden expresarse como:

$$V(t) = V_m \cdot \sin(\omega t) \tag{4.1}$$

$$I(t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \theta) \tag{4.2}$$

donde:

ω : frecuencia angular¹.

θ : diferencia de fase entre el voltaje y la corriente.

I_m : intensidad máxima.

V_m : voltaje máximo.

La relación, dentro del dominio temporal, entre las propiedades de la muestra y su respuesta frente al voltaje o la corriente aplicada, de tipo sinusoidal, es muy compleja.

¹ La frecuencia angular ω se relaciona con la frecuencia en hercios f mediante la siguiente fórmula:
 $\omega = 2\pi f$.



Por lo cual, se aplica la transformación de Fourier para simplificar su análisis matemático. La impedancia es un número complejo, que se puede definir como la relación entre las transformadas de Fourier del voltaje e intensidad en salida de la siguiente manera:

$$Z^*(w) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = Z' - i \cdot Z'' \quad (4.3)$$

De tal forma que se puede calcular del siguiente modo su ángulo de fase y su módulo:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \text{ y } |Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \quad (4.4)$$

Hay varias funciones que se pueden derivar de la impedancia, en nuestro caso, se ha calculado la permitividad dieléctrica ϵ^* : magnitud relacionada con los procesos microscópicos (relajaciones dipolares y resonancias), ya comentados anteriormente (Fig. 4.5). El principal interés recae en su dependencia con la temperatura de formación de momentos dipolares iónicos que dan lugar a una polarización espontánea medible en los materiales ferroeléctricos. La permitividad dieléctrica compleja se obtiene a partir de las medidas de impedancia:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{e}{i \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot Z^*(\omega) \cdot A} \quad (4.5)$$

donde, ϵ^* : permitividad dieléctrica, e : espesor de la muestra, w : frecuencia angular, ϵ_0 : permitividad dieléctrica en el vacío ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$), $Z^*(\omega)$: impedancia celda-muestra y A : área de los electrodos depositados sobre las dos caras de la muestra.

4.2.3 Primeros resultados

En la Fig. 4.5 se muestran los valores obtenidos de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia a varias temperaturas durante la etapa de calentamiento y durante la etapa de enfriamiento. Durante la etapa de calentamiento (Fig. 4.5.a), aparecen unos puntos que se desvían de su comportamiento suave, al acercarnos a los rangos más altos de frecuencia y temperatura: no sabemos por qué ocurre. En esta primera valoración de resultados esta discusión no es importante, sino luego: cuando se hable de la histéresis térmica. Finalmente se debe destacar el interés por representar la dependencia térmica de la permitividad eléctrica real para su caracterización ferroeléctrica, tal como se desarrollará en el siguiente apartado.

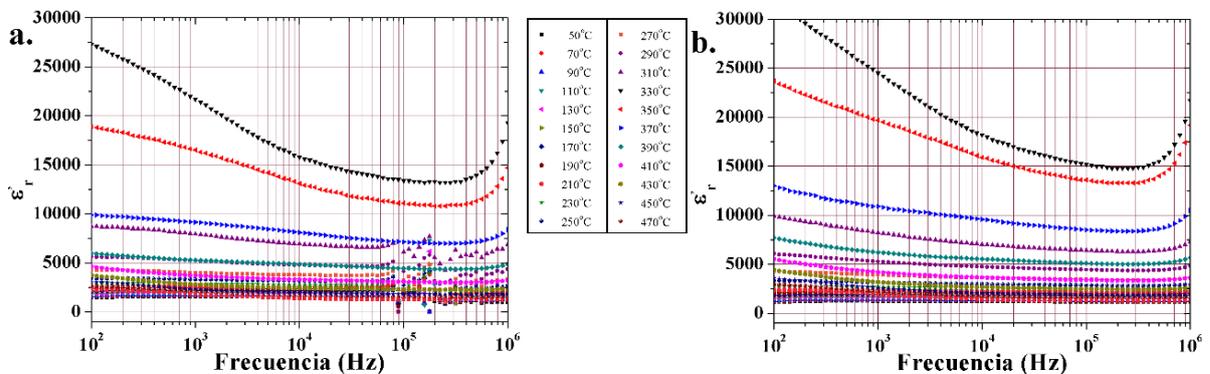


Fig. 4.5: Variación de la parte real de la permitividad (ϵ'_r) en función de la frecuencia diferentes temperaturas durante las etapas de: a) calentamiento y b) enfriamiento.



4.3 Discusión y comparación de resultados

En las curvas DTA se observa una diferencia muy importante en el tamaño del rango de temperaturas donde se ha estimado que ocurre la transición de fase ferroeléctrica entre las medidas de temperaturas en ascenso respecto al descenso (Fig. 4.6); Además, no coinciden las regiones de temperaturas en que presenta una mayor diferencia de temperatura.

En cambio, las gráficas de espectroscopía dieléctrica ofrecen unos resultados mejores: no se observa diferencias significativas entre los rangos de temperatura medidos en ascenso y descenso. Además, sus valores máximos coinciden (Fig. 4.7), indicando que la temperatura de Curie está en el entorno de los 620 K.

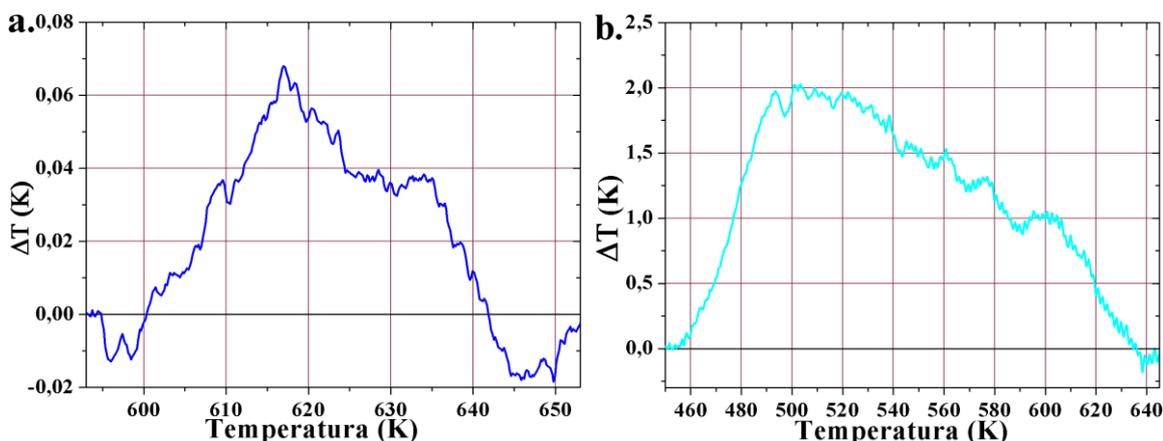


Fig. 4.6: Curvas de DTA: a, calentando; b, enfriando.

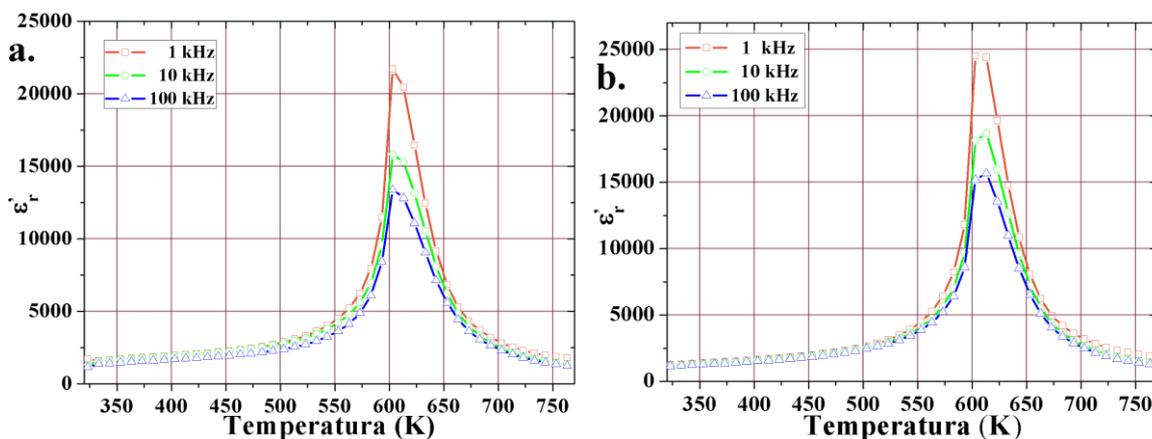


Fig. 4.7: Curvas de la parte real permitividad dieléctrica, en función de la temperatura a distintas frecuencias: a., calentando; b., enfriando.

Al comparar los resultados entre los dos tipos de análisis se observa que los rangos de temperatura de la espectroscopía dieléctrica encajan solo con las medidas de las curvas DTA, en ascenso de temperatura (Fig. 4.6.a). Esto ocurre de igual modo con los valores donde está la máxima diferencia de temperatura; probablemente la muestra se fundió parcialmente al calentarse a una temperatura de unos 1.270 K y al enfriarse nuevamente, cambió su estructura interna.



CAPÍTULO 5: CORRELACIONES Y CONCLUSIONES

Abstract

In this chapter, we will relate the thermal dependence of the results for the PZT obtained in the three previous chapters: 1) the direct measurements of the physical property “ferroelectricity”, through the visualization of the cycles of hysteresis (Chapter 2), 2) from X ray powder diffraction, the calculation of the cell (crystal structure) parameters at different temperatures (Chapter 3), 3) the determination of the transition temperature by thermal analysis (DTA) and dielectric spectroscopy (Chapter 4). Following, we will present the conclusions of this work and finally, I will give some guidelines about a future academic-research work in order to complete this study.

5.1 Correlaciones estructura cristalina y propiedades físicas

Debido a las limitaciones técnicas del equipo, no se ha podido observar la transición de fase mediante las medidas del ciclo de histéresis (Capítulo 2), tampoco se observa en la difracción de rayos X (Capítulo 3), por causas que desconocemos; sin embargo, se puede hacer una estimación de la temperatura de transición analizando la tendencia de los parámetros que describen el ciclo de histéresis y los parámetros de red de las fases coexistentes en la muestra **Pz27**; dado que se observa una dependencia térmica monótona que: 1) en el caso, de los parámetros del ciclo de histéresis tiende a 0 (Fig.2.17) y 2) en el caso, de los parámetros de celda tiende a un punto que correspondería al parámetro de celda de la fase paraeléctrica (Fig. 3.8). Entonces, podremos comparar con la temperatura determinada a través de medidas de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y, fundamentalmente, de Espectroscopía Dieléctrica (Capítulo 4).

El método de análisis de esta tendencia consiste en ajustar mediante el *OriginPro*, utilizando un polinomio de tercer grado, la evolución de la polarización remanente, de saturación y un parámetro de orden obtenido a partir de la dependencia térmica de la celda cristalina, que pueda considerarse equivalente a la polarización espontánea; todos ellos normalizados (Fig. 5.1). Hemos elegido polinomios de tercer orden porque la polarización espontánea depende de $(T_c-T)^{1/2}$ [4] y hemos truncado en el término $(T_c-T)^3$ del correspondiente desarrollo de Taylor.

Dado que la polarización espontánea, debe encontrarse entre los valores de la polarización de saturación y la remanente, hemos representado las tres polarizaciones normalizadas en función de la temperatura en la Fig. 5.1. En dicha figura se observa que el punto de intersección con la abscisa está entre 550 y 650 K, tal como esperábamos ($T_c= 623$ K).

Por otra parte, la ferroelectricidad es una de las propiedades físicas que más directamente relacionadas están con su estructura cristalina. Se han realizado multitud de investigaciones donde se logra determinar la polarización espontánea a partir de las posiciones atómicas en la estructura cristalina y se obtienen correlaciones muy exactas con los valores obtenidos desde el ciclo de histéresis [36]. En este caso, no se ha podido realizar un refinamiento Rietveld que hubiera permitido determinar la estructura cristalina y su evolución con la temperatura; sin embargo, este tipo de material es,



además, ferroelástico (*desarrolla una deformación espontánea que desaparece en su fase paraelástica y esta deformación conlleva un cambio en su sistema cristalino*) [37]. Ambas transiciones, ferroeléctrica-paraeléctrica y ferroelástica-paraelástica, ocurren a la misma temperatura. Esta peculiaridad, permite identificar la transición ferroeléctrica-paraeléctrica analizando la evolución de los parámetros de celda sin sus coordenadas atómicas. En nuestro caso el parámetro de orden que mejor se podía identificar con la polarización espontánea era la diferencia Δ entre los parámetros de celda tetragonales, que tiende a cero hacia la temperatura de transición. En la Fig. 5.1 se representa esta diferencia, pero se ha hecho una transformación lineal del intervalo de temperaturas desde 300K hasta 700K al intervalo desde 300K hasta 530K para conseguir que la curva Δ intercepte con el eje X en la temperatura de Curie. Se observa un comportamiento muy similar de las polarizaciones (*saturación y remanente*) obtenida desde el ciclo de histéresis y la espontánea. Por tanto consideramos, como primera hipótesis, que la cámara de temperatura TTK-450 que se utiliza para calentar la muestra en los experimentos de difracción de rayos X no estaba correctamente calibrada y por ello no se alcanzó la transición antes de los 700K.

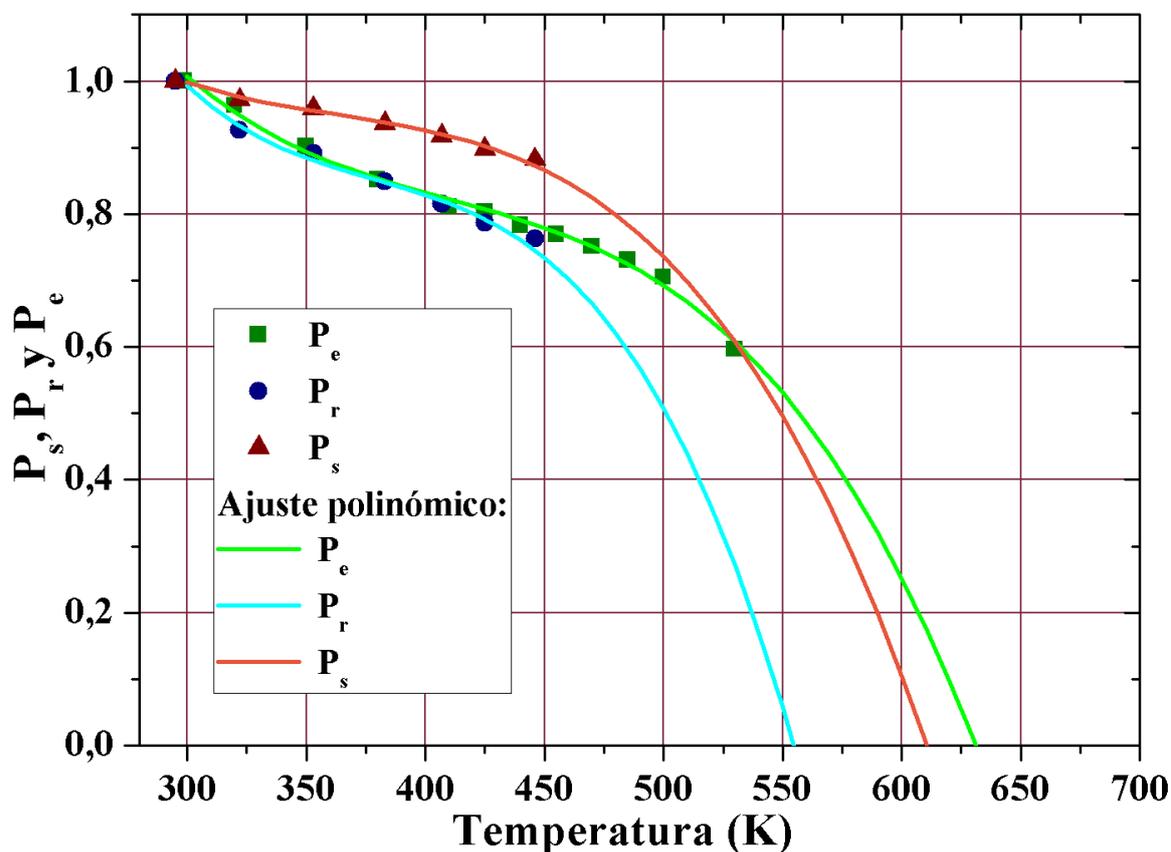


Fig. 5.1: Gráfica de la polarización de saturación (P_s), espontánea (P_e) y remanente (P_r) en función de la temperatura. Los trazos en líneas continuas corresponde al ajuste polinómico de los puntos experimentales.

5.2 Conclusiones

Se ha comprobado que la perovskita PZT con concentraciones de Ti y Zr intermedias, en particular nuestra muestra **Pz27**, posee excelentes propiedades físicas: gran respuesta dieléctrica y una constante de acoplamiento electromecánica muy alta que lo convierte en un material apropiado en la fabricación de múltiples componentes electrónicos.



Además, en la actualidad, se sigue investigando sobre su fase morfotrópica tanto teóricamente como experimentalmente [13], [38].

Debido a las limitaciones del equipo, no se pudo observar la transición ferroeléctrica-paraeléctrica en las medidas del ciclo de histéresis; pero se logró estimar la evolución térmica de sus parámetros característicos: campo coercitivo, polarización remanente y de saturación y el área del ciclo. A partir de la visualización de los ciclos de histéresis desde 295 K hasta 450 K. Los resultados eran los esperados para un PZT con x aproximadamente igual a 0.5 (Fig. 2.17).

Debido al secreto industrial, la información sobre el **Pz27** está restringida. Esto ha dificultado el análisis de difracción de rayos X: no ha permitido determinar las posiciones atómicas mediante refinamiento Rietveld, teniendo que aplicar refinamiento Le Bail con el que se obtuvieron los parámetros de red de tres fases cristalinas coexistentes en la muestra con grupos espaciales: $P4mm$, $R3c$ y Cm a diferentes temperaturas. Tampoco se observó la transición de fase esperada en el intervalo de temperaturas medido (298-700 K), pero al analizar la variación con la temperatura de algunos parámetros de las diferentes fases, convenientemente modificados para poderlos comparar, presentes en la estructura cristalina se pudo advertir un comportamiento monótono con tendencia a converger hacia un único parámetro correspondiente a la fase cúbica $Pm-3m$ (paraeléctrica) a alta temperatura previsto en la bibliografía [39] (Fig. 3.8).

Los resultados alcanzados mediante el análisis térmico y la espectroscopía de impedancia también se asemejan a los obtenidos por otros estudios: se pudo observar la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (Fig. 4.6) y (Fig. 4.7). Esto nos ha permitido completar la caracterización ferroeléctrica del **Pz27**. Destacamos la gran calidad de datos obtenidos mediante la espectroscopía dieléctrica, donde se observa que se trata de una transición de fase sin histéresis térmica y con un pico de la permitividad eléctrica muy bien definido cuyo máximo se encuentra alrededor de 620 K, siendo la temperatura de Curie dada por el fabricante de 623 K.

Se ha conseguido predecir, con bastante precisión, el intervalo de temperaturas donde debe ocurrir la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. Para ello se ha ajustado a un polinomio de tercer orden: 1) la polarización de saturación y remanente normalizadas y obtenidas desde el ciclo de histéresis, y 2) la polarización espontánea normalizada, obtenida a partir de la diferencia entre los parámetros de celda de la fase tetragonal. Entonces, podemos considerar que hemos obtenido una correlación cuantitativa entre la dependencia térmica de parámetros estructurales y parámetros que caracterizan una propiedad física, la ferroelectricidad.

Como posibles modificaciones con el propósito de conseguir mejores resultados, sería conveniente sustituir el pie de rey digital por un micrómetro electrónico con resoluciones de hasta 0,0001 mm; las medidas de las dimensiones de la pastilla serían mucho más precisas y mejoraría la fiabilidad de los resultados de la medición del ciclo de histéresis. También sería interesante, disponer de una celda que permitiera operar a temperaturas más altas, con el objetivo de poder visualizar la evolución de los ciclos de histéresis por encima de los 450 K y hasta "al menos" el entorno de los 620 K (*para el cual el área del ciclo debería tender a cero*). Debería hacerse una calibración de la



cámara TTK-450 donde se calientan las muestras en el difractómetro de rayos X. Para ello podrían utilizarse muestras del tipo PZT con diferentes concentraciones, permitiendo calibrar en el intervalo de temperaturas entre 600 y 700 K. Siempre que sea posible, debería conocerse la concentración de las muestras tipo PZT y medir con mayor resolución los difractogramas de rayos X para poder realizar el refinamiento Rietveld y obtener las coordenadas atómicas que nos permitan obtener directamente la polarización espontánea y estudiar los mecanismos estructurales de transición.

A pesar de todas las dificultades surgidas, la caracterización estructural y dieléctrica-ferroeléctrica del **Pz27** me ha permitido realizar una introducción a los materiales ferroeléctricos cerámicos que, en definitiva, es el objetivo final de este Trabajo de Fin de Grado.

5.3 Trabajo futuro

Dados los resultados obtenidos, se puede adelantar que se tiene previsto publicar un trabajo de investigación de carácter académico-divulgativo para el cual será necesario realizar difracción de rayos X a mayor temperatura. Podría intentarse ver la transición en los ciclos de histéresis utilizando otro medio de calentamiento e incluir unas medidas de microscopía electrónica con el fin de tener una medida aproximada de las proporciones de Zr y Ti que no se han incluido en la memoria por falta de espacio.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fernández, José Francisco, Duran, P. y Moure, C. 1993. “Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámicas y Vidrios*. 32 (1): 5-15. <http://boletines.secv.es/upload/199332005.pdf> (Consultado el 20 de agosto de 2017)
- [2] Meggitt Sensing Systems. Meggitt A/S Denmark – Ferroperm™ Piezoceramics. <https://universe.ida.dk/meetupfiles/download/?...MEGGITT.pdf>
- [3] Lüker, A. “A short history of ferroelectricity”. Instituto Superior Técnico, Departamento de Física de Lisboa, Portugal. https://groups.ist.utl.pt/rschwarz/rschwarzgroup_files/Ferroelectrics_files/A%20Short%20History%20of%20Ferroelectricity.pdf (consultado el 24 julio de 2017).
- [4] Kittel, Ch. 2003. *Introducción a la física del estado sólido*. Barcelona: Reverté, S.A.
- [5] Smith, R.C., Hom C. L. “A domain wall theory for ferroelectric hysteresis”. 1999. North Carolina State University, Raleigh. <https://www.ncsu.edu/crsc/reports/ftp/pdf/crsc-tr99-01.pdf> (consultada el 18 de julio de 2017).
- [6] Wikipedia. <https://es.wikipedia.org/wiki/Histeresis>
- [7] Universitat Politècnica de Valencia. https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm09/pfcm9_4_1.html
- [8] Lallart, M. 2011. *Ferroelectrics-physical effects*. Croacia: InTech. http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Ferroelectrics_-_Physical_Effects.pdf
- [9] Cortes, A., Delgado, E., Lopera, W. y Prieto, P. 2005. “Curvas características I-V en condensadores ferroeléctricos de PZT”. *Revista de la Sociedad Colombiana de Física*. 37 (1): 237-240. http://www.revcolfis.org/busqueda/vol37_1/articulos/pdf/3701237.pdf (Consultado el 21 de agosto de 2017)
- [10] Gracia, J.E., Rodríguez, A., Pérez, R., Albareda, A. 2008. “Conmutación ferroeléctrica y fatiga en cerámicas basadas en $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 47 (3): 123-128. [http://boletines.secv.es/upload/20080618165322.47\[3\]123-128.pdf](http://boletines.secv.es/upload/20080618165322.47[3]123-128.pdf) (Consultado el 24 de agosto de 2017)
- [11] Zhang, N., Yokota, H., Glazer, A.M., Ren, Z., Keen, D.A., Keeble, D.S., Thomas, P.A. y Ye, Z.G. 2014. “The missing boundary in the phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ”. *Nature communications*: 1-9. <https://www.nature.com/articles/ncomms6231.pdf?origin=ppub> (Consultado el 5 de septiembre de 2017)
- [12] Hong, J. y Fang, D. “Systematic of the ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ”. 2008. *Journal of Applied Physics*, 104:1-5. <http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp>
- [13] Cerdeiras Montero, E. *Materiales piezoeléctricos derivados del $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$: preparación y estudio de las propiedades funcionales*. 2016. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.

- [14] Grinberg, I., West, D. V., Torres, M., Gou, G., Stein, D. M., Wu, L., Chen, G., Gallo, E. M., Akbashev, A. R., Davies, P. K., Spanier, J. E. y Rappe, A. M. 2013. "Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials". *Nature*. 503: 509-517. <http://www.sas.upenn.edu/rappegroup/publications/Papers/Grinberg13p509.pdf>
- [15] Radiant Technologies, Inc.®. 2008. Radiant Precisión Series with Visión Software Hardware Architecture and System Desing. Radiant Technologies. <http://www.ferrodevices.com/1/297/files/III.HardwareDiscussion.pdf>
- [16] Trek®, Measurement and Power Solutions™. <http://www.trekinc.com/products/609B-3.asp>
- [17] Direct Industry. Catálogo Direct Industry. http://www.directindustry.es/prod/jp-selecta/product-69528-592687.html#product-item_592692
- [18] Radiant Technologies, Inc.®. Vision 5. <http://www.ferrodevices.com/1/297/software.asp>
- [19] Fluke Corporation®. Fluke 714 Thermocouple Calibrator. <http://en-us.fluke.com/products/temperature-calibrators/fluke-714-process-calibration-tool.html>
- [20] Instrumentación Científica Técnica, S.L. Hornos de cámara y tubulares Carbolite. <http://www.ictsl.net/downloads/carbolite.pdf>
- [21] Gil Nobajas, J.J., Dr. Díaz-Cordovés, A.R. 2004. *Ingeniería de control. Control de sistemas continuos*, Universidad de Navarra, Escuela superior de Ingenieros San Sebastián: Unicopia, C.B.
- [22] Hinterstein, M., Rouquette, J., Haines, J., Papet, Ph, Glaum, J., Knapp, M., Eckert, J. y Hoffman, M. 2014. "Structural contribution to the ferroelectric fatigue in lead zirconate titanate ceramics". *Physical Review*. 90. También disponible en arXiv. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1501/1501.01403.pdf>
- [23] Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI). Servicio de Difracción de Rayos X. <http://www.segai.ull.es/services/9-servicio-integrado-de-difraccion-de-rayos-x>
- [24] The FullProf Team. FullProf Suite. <https://www.ill.eu/sites/fullprof>
- [25] Robert E.D., Billinge, S.J.L. 2008. *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [26] Young, R.A. 1995. *The Rietveld Method*. Oxford: International Union of Crystallography.
- [27] Le Bail, A. 2005. "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection". *Powder Diffraction*. 20 (4): 316-326.
- [28] FIZ Karlsruhe. FIZ Karlsruhe-Leibniz Institute for Information Infrastructure. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>
- [29] Zhang, N., Yokota, H., Glazer, A. M. and Thomas, P. A. 2011. "Neutron powder diffraction refinement of $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ". *Acta Crystallographica Section B: Structural science, crystal, engineering and materials*. 67 (5): 386-398.

- [30] Aroyo, M.I. 2016. *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry*. Universidad del País Vasco.
http://lafactoria.lec.csic.es/mcc/attachments/article/12/Sevilla2013_4_Space_students%20copia.pdf
- [31] Universidad del País Vasco. Bilbao crystallographic server.
<http://www.cryst.ehu.es>
- [32] Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI). Servicio de Análisis Térmico. <http://www.segai.ull.es/services/6-servicio-de-analisis-termico>
- [33] Conesa Ferrer, J.A. 2000. *Curso básico de análisis térmico*. Alicante: Editorial Club Universitario. <https://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf>
- [34] McDonald J.R. y Johnson W.B. 2005. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. New Jersey: John & Wiley Sons. Inc.
- [35] Wikiwand. Interfaz de software para visualizar artículos de Wikipedia.
http://www.wikiwand.com/de/Dielektrische_Spektroskopie
- [36] Abrahams, S. C. 1990. "Systematic prediction of new ferroelectrics on the basis of structure". *Ferroelectrics*. 104 (1): 37-50.
- [37] Abrahams, S. C. 1994. "Structure relationship to dielectric, elastic and chiral properties". *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. 50 (6): 658-685.
- [38] Srivastava, G., Maglione, M. & Umarji, A. M. 2012. "The study of dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties on hot pressed PZT-PMN systems". *American Institute Physics*. 2 (4): 1-8. <http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4769889>
- [39] Noheda, B., Cox, D. E., Shirane, G., Guo, R., Jones, B. y Cross, L. E. 2000. "Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ". *Physical Review B*. 63 (1): 1-8. También disponible en arXiv. <https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0006152.pdf>