

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LOS EFECTOS QUE PRODUCE LA DISMINUCIÓN
DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE UNA NANO ESFERA DE
TITANATO DE PLOMO, EN CUANTO A SU CARÁCTER
FERROÉLECTRICO, SOMETIDA A CAMPOS DE
DESPOLARIZACIÓN Y A ESFUERZOS MECÁNICOS

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

JULIO CÉSAR ANDRADE LANDETA

fisicojuliocesar@yahoo.com

Director: LUIS RODRÍGO LASCANO LASCANO PH.D.

luis.lascano.epn.edu.ec

QUITO, ABRIL 2014

DECLARACIÓN

Yo JULIO CÉSAR ANDRADE LANDETA, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Julio César Andrade Landeta

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por JULIO CÉSAR ANDRADE LANDETA, bajo mi supervisión

Luis Lascano, Ph.D.
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, Luis Lascano PhD., por su guía, tutoría y su enorme paciencia en la revisión de este trabajo.

A mis padres, mi familia y a todas las personas que han contribuido con la realización de este trabajo.

*Dedicado a
mi familia*

Joules

Índice general

Lista de figuras	VII
1. Revisión Bibliográfica	1
1.1. El Fenómeno Ferroeléctrico	1
1.2. Transición de Fase Ferroeléctrica	4
1.3. Teoría de Transición de Fase de Landau para Ferroeléctricos	5
1.3.1. Teoría de Ginzburg, Landau y Devonshire (GLD) para Ferroeléctricos	6
1.3.2. Esfuerzo Mecánico	11
1.3.3. Deformación Mecánica	14
1.3.4. Trabajos mecánico y electrostático	16
1.3.5. Función de energía libre bajo esfuerzo mecánico constante	18
1.4. Naturaleza Ferroeléctrica del Titanato de Plomo (PT)	19
1.4.1. Estructura cristalina del Titanato de Plomo	19
1.4.2. Transición de Fase Ferroeléctrica del PT	20
1.4.3. Efecto de Tamaño de Grano y/o de Partícula en el PT	21
1.5. Partícula Esférica de PT y Configuración de Dominios	30
1.5.1. Partícula Esférica de PT	30
1.5.2. Configuración de Dominios	34
2. Efecto del Tamaño de Partícula	39
2.1. Efecto del Campo de Despolarización	39
2.1.1. Carga Espacial	44
2.1.2. Densidad Volumétrica de Energía para una Esfera Ferroeléctrica con Paredes de Dominio de 180°	46
2.2. Efecto del Campo de Despolarización y de los Esfuerzos Mecánicos	52
2.3. Análisis del Carácter de la Transición de Fase	54

3. Resultados y Discusión	58
3.1. Campo eléctrico de despolarización en el interior del cristal	59
3.2. Resultados en cuanto a la nano esfera de PT con dominios de 180° bajo el campo de despolarización	60
3.2.1. Polarización espontánea en función de la temperatura	62
3.2.2. Polarización espontánea en función del diámetro de la partícula	66
3.2.3. Temperatura de transición en función del diámetro de la partícula	68
3.3. Resultados del efecto de esfuerzos mecánicos sobre la nano esfera de PT con paredes de dominio de 180°	70
3.3.1. Polarización espontánea en función de la temperatura	70
3.3.2. Polarización espontánea en función del diámetro de la partícula	72
3.3.3. Temperatura de transición en función del diámetro de la partícula	75
3.3.4. Comparación de la polarización de una nano partícula con la polarización del cuerpo masivo de PT, bajo la acción de esfuerzos mecánicos	78
3.4. Coeficiente β' : ¿Es posible el cambio de orden de la transición en la nano esfera de PT?	80
4. Conclusiones y Recomendaciones	82

Índice de figuras

1.1. Celda unitaria del Titanato de Bario ($BaTiO_3$), la cual tiene una estructura cúbica en la fase paraeléctrica, y un estructura tetragonal en una de las fases ferroeléctricas.[30]	2
1.2. Lazo de histéresis ferroeléctrico y estructura de dominios.[6]	3
1.3. Lazos de histéresis del $Bi_{1/2}Sr_{1/2}FeO_3$, a diferentes temperaturas.[5]	3
1.4. Polarización en función temperatura para diferentes grosores de película delgada de $BaTiO_3$.[75]	5
1.5. Transición de Segundo Orden.(a) Energía libre como función de la polarización a $T > T_0$, $T < T_0$, y $T = T_0$, (b) Polarización espontánea en función de la temperatura, (c) Susceptibilidad χ . [2]	9
1.6. Transición de Primer Orden.(a) Energía libre como función de la polarización a $T > T_C$, $T = T_C$, y $T = T_0$, (b) Polarización espontánea en función de la temperatura, (c) Susceptibilidad χ . [2]	11
1.7. Ilustración de un cuerpo sólido sometido a la acción de un sistemas de fuerzas externas.[72]	11
1.8. Sólido sometido a esfuerzos.[72]	12
1.9. Componentes del tensor de esfuerzo.[72]	13
1.10. Deformación de un elemento de volumen.[72]	14
1.11. Alargamiento y distorsión en un material isótropo.[72]	15
1.12. (a) Concepto de vector de deformación, (b) Desplazamientos debido a los alargamientos, (c) Desplazamientos debidos a las distorsiones.[72]	15
1.13. Celda unitaria de la estructura cúbica perovskita y su proyección a lo largo de la dirección [010]; las flechas indican los desplazamientos atómicos en la fase tetragonal.[31]	20
1.14. Polarización espontánea en función de la temperatura del PT.	21
1.15. El inverso de $\Delta T_C \equiv T_C(\infty) - T(d)$ en función del tamaño de partícula de PT.[38]	22

1.16. Efecto del espesor de una película de PT sobre la polarización: La línea continua se refiere al modelo de campo de despolarización, la línea discontinua se refiere a un modelo sobre el efecto de tamaño de espesor de película.[50]	23
1.17. Temperatura de transición de fase en función del tamaño de partícula del PT.[51] .	23
1.18. Temperatura de transición de fase en función del tamaño de partícula de PT: Líneas punteadas predicción para películas finas, líneas discontinuas predicción para nano alambres y líneas continuas predicción para nano partículas; y los demás puntos se refieren a datos experimentales.[52]	24
1.19. Comparación entre predicción teórica (línea continua)y datos experimentales referidos a nano partículas de PT; se ha determinado un tamaño crítico de 11.8 nm.[53] .	24
1.20. Temperatura de transición de fase en función del tamaño de grano, en polvo de BT y de PT. El conjunto de puntos en la parte inferior se refieren al BT, mientras el conjunto de puntos en la parte superior se refieren al PT.[35]	25
1.21. Temperatura de transición T_C en función del tamaño en las partículas de PT; línea continua resultados de cálculos, y los puntos son datos experimentales.[54]	25
1.22. Temperatura de transición T_C en función del tamaño de partícula de polvo de PT y de BT.[55]	26
1.23. Polarización espontánea como función de la presión en el PT.[57]	26
1.24. Polarización en función del esfuerzo uniaxial a lo largo del eje c.[58]	27
1.25. Deformación espontánea en función de la presión a diferentes temperaturas. La línea discontinua señala la posible tendencia del cambio de orden de la transición de fase.[59]	28
1.26. Dependencia con la presión de la polarización espontánea a temperatura ambiente y a 623K.[59]	28
1.27. Constante dieléctrica estática del PT como función de la deformación en un plano.[60]	28
1.28. Distorsión de red (c/a) del PT como función de la deformación en un plano.[60] . .	29
1.29. Dependencia con la temperatura de la Polarización espontánea de láminas delgadas de PT bajo tres valores de esfuerzo: $-100, 0, 100MPa$.[34]	29
1.30. Nano partículas de PT en el rango de 35 a 45 nm.[36]	31
1.31. Espesor del grano de PT en función del diámetro de grano.[32]	31
1.32. Imagen microscópica nano granos de PT depositados sobre sustrato de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$.[32]	32
1.33. Imagen microscópica de compuestos cerámicos de PT.[37]	32
1.34. Morfología obtenida del polvo de PT calcinado a $600^\circ C$.[39]	33
1.35. Topografía de película ultrafina de PT.[40]	33

1.36. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de la sección transversal de nanoestructuras de PT aisladas.[40]	34
1.37. Esquema bidimensional de dominios ferroeléctricos en el interior de los granos de una cerámica.[67]	34
1.38. Esquema de diferentes tipos de pared de dominio: (a) Pared de Ising, (b) pared de Bloch, (c) pared de Néel, (d) pared mezclada Ising-Néel.[70]	35
1.39. Un dieléctrico bajo la presencia de un campo externo \vec{E}_0 . El campo de despolarización \vec{E}_1 es opuesto a \vec{P} . Se indican las densidades superficiales de carga eléctrica.[9]	35
1.40. Patrón de dominios ferroeléctricos observados en un cristal de PT con luz polarizada.[43]	36
1.41. Estructura de dominios de granos de 1000 nm; espesor de dominio 70-200 nm.[45]	37
2.1. Cristal cúbico con dominios de 180°	40
2.2. Capas de carga espacial de grosor t con una distribución uniforme.[25]	45
2.3. Esquema de una nano partícula esférica ferroeléctrica con dominios de 180° , cuyos grosores de dominio son iguales a d (las paredes de dominio son los planos (100) para el PT).	46
2.4. Ilustración de la configuración de dominios de 180° en la esfera de PT, para un número de dominios: (a) n par, (b) n impar.	48
2.5. Ilustración de la capa contraída en la nano esfera ferroeléctrica bajo la acción de esfuerzos mecánicos.	56
3.1. Campo de despolarización en un nano cristal de PT con un número de dominios de $n = 3$. Las flechas azules representan el vector campo eléctrico y las líneas verticales discontinuas están ubicadas en el punto medio de las paredes de dominio.	61
3.2. Polarización en función de la temperatura para diversos tamaños de nano partícula esférica de PT, con número de dominios de 180° de $n = 3$. Grosor de capa de cargas libres en la superficie; (a) $t = 0.2nm$, (b) $t = 1nm$. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos extraídos de resultados obtenidos por la referencia [34], los cuales están ilustrados en la figura 1.29 para esfuerzo $\sigma = 0$	63
3.3. Polarización en función de la temperatura para diversos tamaños de nano partícula esférica de mono dominio de PT. Grosor de capa de cargas libres en la superficie; (a) $t = 0.2nm$, (b) $t = 1nm$. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos extraídos de resultados obtenidos por la referencia [34], los cuales están ilustrados en la figura 1.29 para esfuerzo $\sigma = 0$	66

3.4.	Polarización en función del tamaño de nano partícula esférica de PT a la temperatura ambiente, $T = 298.15K$, (a) con un número de dominios de 180° igual a $n = 3$, (b) de mono dominio. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos extraídos de un modelo de despolarización para películas delgadas realizado en la referencia [50], en las películas D se refiere a su grosor.	67
3.5.	Temperatura de transición en función del tamaño de la nano partícula esférica de PT, para la configuración de dominios de 180° (a) de $n = 3$, (b) mono dominio. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos experimentales; verdes [53], azules [54], amarillos [51], rosas [35], celestes [55] y negros [51].	69
3.6.	Polarización espontánea en función de la temperatura de una nano partícula esférica de PT, con una capa de cargas libres en su superficie de $t = 0.2nm$, para la configuración con un número dominios de $n = 3$, bajo la acción de los esfuerzos mecánicos de (a) $\sigma = -7GPa$, (b) $\sigma = -2GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$	71
3.7.	Polarización en función de la temperatura de la nano partícula esférica de PT, con una capa de cargas espaciales en su superficie de $t = 0.2nm$, y con $n = 1$ (mono dominio), bajo la acción de los esfuerzos mecánicos (a) $\sigma = -7GPa$, (b) $\sigma = -2GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$	72
3.8.	Polarización espontánea en función del tamaño de nano partícula de PT, a temperatura ambiente $T = 298.15K$, con una configuración de dominios de $n = 3$, bajo la acción de esfuerzos mecánicos de (a) $\sigma = -4GPa$, (b) $\sigma = -1GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$	73
3.9.	Polarización espontánea en función del tamaño de una nano esfera de PT, a temperatura ambiente $T = 298.15K$, de monodominio $n = 1$, bajo la acción de esfuerzos mecánicos de (a) $\sigma = -4GPa$, (b) $\sigma = -1GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$	74
3.10.	Temperatura de transición en función del tamaño de partícula con número de dominios de $n = 3$, bajo la acción de los esfuerzos mecánicos: (a) $\sigma = -4GPa$, (b) $\sigma = -1GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$	76
3.11.	Temperatura de transición en función del tamaño de partícula de monodominio , bajo la acción de los esfuerzos mecánicos: (a) $\sigma = -4GPa$, (b) $\sigma = -1GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$	77
3.12.	Polarización de la nano esfera de PT en función de la temperatura con una capa de cargas libres en la superficie de $t = 0.2nm$; diámetro de la nano partícula de $D = 20um$. (a) Bajo esfuerzos en la escala de los MPa, (b) Bajo esfuerzos en la escala de los GPa.	79

3.13. Polarización de la nano esfera de PT en función del esfuerzo aplicado σ , para la configuración de dominios de 180° de $n = 3$, y capa de cargas espaciales de $t = 0.2nm$; $D = 20um$. La línea es el resultado del presente modelo teórico. Los puntos son datos experimentales desde la referencia [59]; puntos azules corresponde a la temperatura de $T = 298.15K$ y los de color negro a la temperatura de $T = 263K$ 80

Resumen

Se ha desarrollado un modelo teórico fundamentado en la teoría de Ginzburg-Landau-Devonshire, para estudiar y predecir los efectos que produce la disminución de partícula en una nano esfera de $PbTiO_3$ sometida a la acción de campos de despolarización y a esfuerzos mecánicos. Se consideró que la nano esfera esta rodeada por una capa de cargas espaciales en su superficie, y que contiene dominios de 180° generados por la minimización de la energía libre de despolarización. Las densidades de energía de despolarización, de pared de dominio y la densidad de energía electro-elástica han sido incorporadas en la energía libre de la teoría de Ginzbur-Landau-Devonshire. Se realizó la minimización de la energía libre para la determinación de la polarización espontánea y de la temperatura de transición del sistema. Las predicciones y cálculos realizados muestran resultados coherentes y una buena concordancia con datos experimentales. Estos resultados muestran que la temperatura de transición para la nano esfera es sustancialmente menor que la correspondiente a la de cuerpo masivo. También se ha obtenido que la estabilidad de la fase ferroeléctrica de la nano esfera se ve favorecida para configuraciones con un número de dominios de 180° elevado, con el reducimiento del grosor de la capa de cargas espaciales en la superficie de la nano esfera, y con la aplicación de esfuerzos de tensión, y la reducción en cuanto a esfuerzos de compresión. Además, el modelo predice que no es posible un cambio de orden de la transición ferroeléctrica en la nano esfera dada la acción de esfuerzos mecánicos.

Palabras clave: Polarización, despolarización, transición, ferroeléctrica, electro-elástica.

Abstract

A theoretical model has been developed based on the theory of Ginzburg-Landau-Devonshire to study and predict the effects the decrease of particle in a nano sphere of $PbTiO_3$ subjected to the action of depolarization fields and mechanical stress. It was considered that the nano sphere is surrounded by a layer of space charges on its surface, and containing 180° domains generated by minimizing free energy of depolarization. Density energy of depolarization, wall domain and electro-elastic energy have been incorporated into the free energy of the theory Ginzbur - Landau- Devonshire. Free energy minimization was performed to determine the spontaneous polarization and transition temperature system. Predictions and calculations show consistent results and good agreement with experimental data. These results show that the transition temperature for nano sphere is substantially smaller than the corresponding bulk material. Also, it has been obtained that the stability of the ferroelectric phase of nano sphere is favored for configurations with a large number of 180° domains, with the decrease of thickness space charge layer, and the application of tensile stress and decreases with compressive stress. In addition , the model predicts that it is not possible to change the order of the ferroelectric transition in the nano sphere action given mechanical load.

Keywords: Polarization, despolarization, transition, ferroelectric, electro-elastic.

Introducción

Un lugar especial entre los dieléctricos está ocupado por los ferroeléctricos. Estas son sustancias que poseen polarización espontánea en un intervalo de temperatura definido, es decir, la polarización se produce de forma espontánea que se puede invertir, en particular, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo al cristal.[87]

Así, la ferroelectricidad ha sido uno de los fenómenos más utilizados y estudiados en las comunidades científicas e industriales. Las propiedades de los materiales ferroeléctricos hacen que sean adecuados para una amplia gama de aplicaciones, que van desde los sensores y actuadores para dispositivos ópticos o de memoria. Propiedades tales como constante dieléctrica, temperatura de transición, polarización espontánea, etc, cambian dramáticamente cuando se tratan de nano partículas, respecto a su contraparte de cuerpo masivo, sin embargo, se trata del mismo material. Estas nano partículas presentan propiedades únicas y un enorme potencial de su uso. Tales cambios en las propiedades fundamentales con la reducción del tamaño es llamado *Efecto de tamaño de partícula*. [88]

El efecto de tamaño de partícula sobre las propiedades físicas de los materiales ferroeléctricos, especialmente de los nanocompuestos de dispositivos electrónicos, ha sido ampliamente investigado teóricamente usando el modelo de Ising, la teoría fenomenológica de Landau, y experimentalmente por difracción de rayos X, y dispersión Raman.[51]

En el presente trabajo se ha estudiado el material ferroeléctrico titanato de plomo ($PbTiO_3$), dado que se trata como uno de los mejores materiales piroeléctricos [34]; además de ser un material ampliamente usado dadas sus propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas bien definidas, y su alta permitividad.[25]

En el primer capítulo se revisan los conceptos del fenómeno ferroeléctrico y de la transición ferroeléctrica, la teoría de Ginzburg-Landau-Devonshire, en la cual se basa el posterior desarrollo teórico realizado en el siguiente capítulo. Además, se revisa la naturaleza del titanato de plomo, su transición ferroeléctrica, evidencias y datos experimentales del efecto de tamaño de grano y/o de partícula que éste presenta, por cuanto representa información necesaria para evaluar y analizar los resultados que se presentaran en un tercer capítulo. También se recoge evidencias experimentales que sustentan la existencia de partículas o granos esféricos de titanato de plomo, su configuración de dominios, especialmente la configuración de dominios de 180° , con el fin de poder establecer la hipótesis de la posibilidad de modelar una nano esfera ferroeléctrica de titanato de plomo compatible con evidencia experimental disponible, cuya estructura de dominios es el resultado de la acción de campos de despolarización.

Se presenta un segundo capítulo que corresponde al desarrollo de un modelo teórico que estudia el comportamiento de una nano esfera de titanato de plomo bajo la acción de campos de despolarización y de esfuerzos mecánicos. Si bien se han estudiado sistemas ferroeléctricos nanométricos bajo la acción de campos de campos de despolarización ó de esfuerzos mecánicos, no se han modelado sistemas similares sometidos a la acción combinada de dichos agentes

Así, en el segundo capítulo se realiza el cálculo de la densidad de energía de despolarización de la nano esfera de titanato de plomo rodeada por una capa de cargas espaciales en su superficie, tomándose en cuenta que la nano esfera contiene una configuración de dominios de 180° . Por otro lado, se calcula la densidad de energía libre electro-elástica que se genera por la acción de esfuerzos mecánicos sobre la nano esfera en las inmediaciones cercanas al punto de transición de la fase ferroeléctrica. Así, posteriormente se determinan la polarización espontánea y la temperatura de transición ferroeléctrica de la nano esfera, mediante la minimización de la densidad de energía libre del sistema.

Además, se realiza un análisis del carácter de la transición de fase de la nano esfera, con el fin de determinar si es posible un cambio de orden de transición de fase dada la influencia de los esfuerzos mecánicos sobre la misma.

En un tercer capítulo se presentan y discuten los resultados del planteamiento teórico realizado en el segundo capítulo. Estos resultados se los compara con datos experimentales revisados en el primer capítulo. Finalmente, en el siguiente capítulo se mencionan las conclusiones y recomendaciones que surgen del presente trabajo.

Capítulo 1

Revisión Bibliográfica

1.1. El Fenómeno Ferroeléctrico

Un material ferroeléctrico puede ser definido como un dieléctrico que posee una polarización eléctrica espontánea que es reversible bajo la acción de un campo externo. También se lo puede ver como un sistema aislado con dos o más estados discretos o meta estables de diferente polarización eléctrica en ausencia de campo eléctrico externo, y de hecho, éste debe estar posibilitado de conmutar entre estos estados con la aplicación de un campo eléctrico externo.[1],[2]

La ferroelectricidad es un fenómeno cooperativo. En Física, fenómeno cooperativo significa cambio global en la estructura y propiedades físicas de un sistema, que toma lugar cuando una variable externa, en muchos casos la temperatura, cambia continuamente en cierto intervalo [1].

Un ferroeléctrico es un dieléctrico cristalográficamente acentrosimétrico, con una transición de fase desde una fase polar (fase ferroeléctrica) a un estado no-polar (fase paraeléctrica), a una temperatura a la que su constante dieléctrica muestra un valor máximo. Los ferroeléctricos pierden sus propiedades ferroeléctricas por encima de esta temperatura, conocida como la temperatura de Curie.[40]

La estructura cristalina de un ferroeléctrico es tal que los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los negativos. Esta disposición de los iones

puede dar lugar a un momento dipolar neto, y por tanto, a una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico externo, pues el centro de carga positiva no coincide con el centro de carga negativa. La polarización espontánea de este grupo de materiales resulta de interacciones entre de dipolos permanentes adyacentes, dando lugar a una alineación de los mismos, generando así un fenómeno cooperativo.[8] y [9]

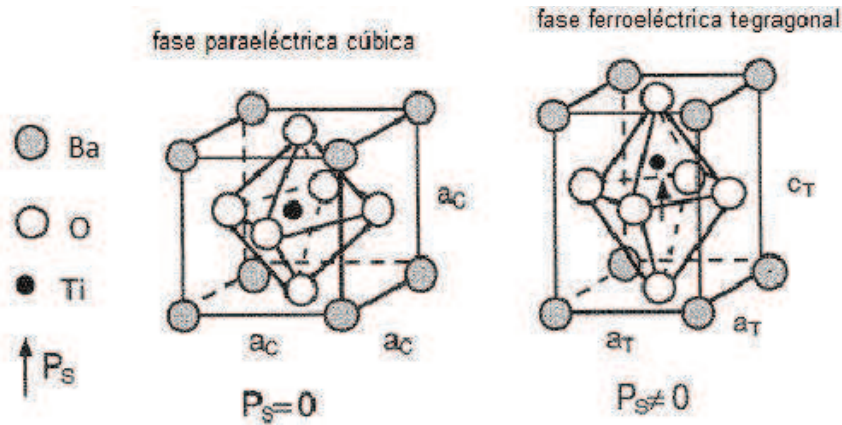


Figura 1.1: Celda unitaria del Titanato de Bario ($BaTiO_3$), la cual tiene una estructura cúbica en la fase paraeléctrica, y un estructura tetragonal en una de las fases ferroeléctricas.[30]

Un ejemplo de material ferroeléctrico es el Titanato de Bario, de fórmula química $BaTiO_3$, que en la fase paraeléctrica cristaliza con la estructura de tipo perovskita ilustrada en la figura 1.1, donde los átomos de Bario están localizados en los vértices de un cubo, los átomos de Titanio en el centro del cubo, y los átomos de Oxígeno están dispuestos en los centros de las seis caras del cubo, dando lugar a cadenas de octaedros TiO_6 que se extienden a lo largo de todo el material en las tres dimensiones. La configuración espacial con celda unitaria de simetría cúbica le corresponde a la fase no polar, mientras que a la fase polar a temperatura ambiente le corresponde una celda unitaria de simetría tetragonal (el cubo que ha sido alargado ligeramente en una dirección). De tal manera que se genera un momento dipolar por los desplazamientos relativos de los iones O^{-2} y Ti^{+4} de sus posiciones simétricas en el cubo. Los iones de Oxígeno están colocados cerca, pero ligeramente por debajo, de los centros de cada una de las seis caras; mientras que los iones de Ti^{+4} están desplazados hacia arriba respecto del centro de la celda unitaria.[62], [40], [30]

El material ferroeléctrico se compone de regiones con una polarización uniforme,

conocidas como dominios. La configuración de los dominios en todo el volumen del cristal determina la polarización espontánea del cristal. Esta configuración puede ser alterada por agentes externos, por ejemplo con la aplicación de campos eléctricos o esfuerzos mecánicos. En la fase paraeléctrica desaparecen la polarización espontánea y la estructura de dominios.[66]

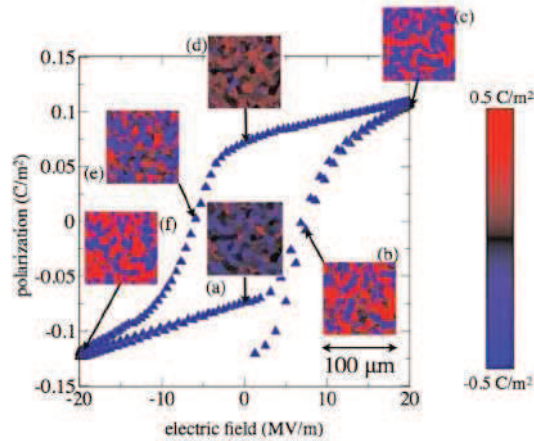


Figura 1.2: Lazo de histéresis ferroeléctrico y estructura de dominios.[6]

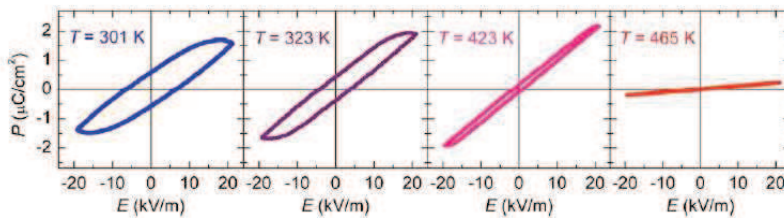


Figura 1.3: Lazos de histéresis del $Bi_{1/2}Sr_{1/2}FeO_3$, a diferentes temperaturas.[5]

Una característica importante de los materiales ferroeléctricos es el ciclo de histéresis eléctrica [11]. En la figura 1.2, se presenta un lazo de histéresis junto a la evolución de la estructura de dominios. El lazo de histéresis juega un papel importante en la descripción del comportamiento de un ferroeléctrico, y la temperatura afecta grandemente al lazo de histéresis (ver figura 1.3) pues, a medida que la temperatura se eleva, el lazo se hace cada vez más delgado, y en sí revela que el sistema va perdiendo su característica ferroeléctrica hasta llegar a su temperatura de transición de fase (tem-

peratura de Curie), donde desaparece. [6]

1.2. Transición de Fase Ferroeléctrica

Las transiciones de fase se manifiestan por la aparición de nuevas propiedades de la materia. Por ejemplo, el ferromagnetismo y la superconductividad son nuevas fases que aparecen por debajo de una temperatura crítica.[16]

La mayoría de las transiciones son de **primer** y **segundo** orden. Una transición se dice ser de primer orden si la energía interna del sistema cambia discontinuamente a una cierta temperatura. Tal transición se acompaña por la liberación o absorción de calor latente. Ejemplos importantes son los procesos de fusión y evaporación. Las transiciones de segundo orden no implican ningún calor latente, y la energía interna del sistema cambia continuamente con la temperatura. Ejemplos importantes de materiales que experimentan transiciones de segundo orden son ferromagnetos, superfluidos y superconductores. [65]

Dos parámetros macroscópicos que permiten evidenciar el fenómeno de transición ferroeléctrica son la polarización espontánea y la temperatura de transición ferroeléctrica. En la figura 1.4 se presenta la polarización espontánea en función de la temperatura de películas delgadas de $BaTiO_3$ de diferente espesor, donde se observa que el valor de la polarización espontánea se reduce paulatinamente mientras el valor de la temperatura se incrementa, destacándose una temperatura donde la polarización se anula. Esta temperatura es la llamada temperatura de Curie de la transición ferroeléctrica.[75]

Las transiciones ferroeléctricas producen anomalías en varias propiedades físicas de los materiales cerca de la temperatura de transición. Tales propiedades son estructurales (dimensiones de la celda unidad, posiciones atómicas), propiedades térmicas (calor específico, conductividad térmica), propiedades elásticas y ópticas (velocidad del sonido, birrefringencia, actividad óptica), etc. Esto hace que los cristales ferroeléctricos sean útiles en una variedad de aplicaciones.[1] Otro ejemplo de transición ferroeléctrica se tiene en el compuesto $[[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)]_{0.69}(PbTiO_3)_{0.31}]$ o llamado PMN-0.31PT. A presión atmosférica y al elevar su temperatura se presentan dos transiciones de fase

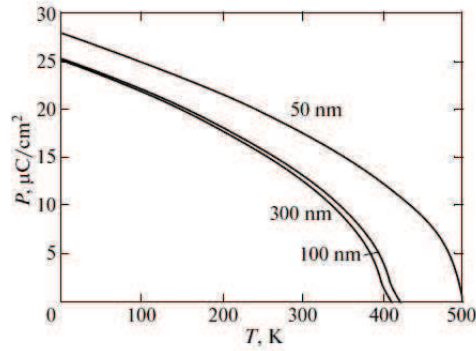


Figura 1.4: Polarización en función temperatura para diferentes grosores de película delgada de $BaTiO_3$. [75]

sucesivas: Una transición de una fase romboédrica hasta una fase tetragonal a la temperatura de $346K$, y la transición de una fase tetragonal hasta una fase cúbica a la temperatura de $415K$. Además, se tiene que a elevadas presiones ambas temperaturas decrecen. De hecho, las fases romboédrica y tetragonal desaparecen con el valor de presión de 0.6 GPa . [15]

El ejemplo antes mencionado da cuenta del hecho de que el valor de temperatura de transición ferroeléctrica puede ser modificado por la acción de presiones en un material ferroeléctrico.

1.3. Teoría de Transición de Fase de Landau para Ferroeléctricos

Para realizar un estudio de la transición de fase ferroeléctrica se hace uso de la teoría de transiciones de fase de Landau. El poder de la teoría de Landau descansa sobre el uso consistente de las leyes de simetría, de modo que provee una confiable descripción del comportamiento del sistema cerca de una transición. [14], [2]

La teoría de Landau (LT) puede servir como puente conceptual entre modelos microscópicos y macroscópicos, ya que asume promedios espaciales de todas las fluctuaciones locales. La LT es particularmente muy adecuada para sistemas con interacciones de largo alcance, tales como suceden en los ferroeléctricos. En la LT se introduce un

parámetro de orden con el fin de poder describir el fenómeno de transición. El parámetro de orden es una característica interna del sistema que no se puede imponer desde el exterior. Además, tal parámetro posee un valor en la fase ordenada y se anula en la fase desordenada.[2]

1.3.1. Teoría de Ginzburg, Landau y Devonshire (GLD) para Ferroeléctricos

La teoría de Ginzburg, Landau y Devonshire constituye un punto de entrada para el estudio del comportamiento de los materiales ferroeléctricos en las inmediaciones de su transición de fase. En esta teoría la energía libre de Gibbs del material ferroeléctrico se expresa como una expansión en serie de potencias de las componentes del vector de polarización espontánea \vec{P} . [13]

El parámetro de orden en esta teoría es la polarización espontánea P , cuyo valor de equilibrio se calcula con la minimización de la energía libre de Gibbs $F(P)$ con respecto a la misma polarización P , y posteriormente también se calculan otras cantidades termodinámicas específicas.

Un requisito importante para la validez de la teoría es que las fluctuaciones del parámetro de orden deben ser más pequeñas comparadas con el parámetro de orden en si mismo.[2] Así, en un sistema ferroeléctrico masivo y homogéneo con polarización uniforme, su densidad de energía libre queda expresada como expansión en términos de potencias pares de la polarización, de la siguiente forma [2]:

$$(1.1) \quad F_P = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\zeta P^6 - EP$$

donde α , β y ζ son coeficientes cuyos valores pueden ser encontrados desde experimentos, o en algunos casos pueden ser calculados usando métodos de primeros principios basados en modelos microscópicos de los ferroeléctricos; E es un campo eléctrico externo aplicado sobre el ferroeléctrico. Intervienen sólo potencias pares dado que la teoría de Landau hace referencia al uso de las leyes de simetría, y a que se toma en cuenta los estados de direcciones opuestas de la polarización.[13]

Esta expansión es válida únicamente en la vecindad del punto de transición, y el estado de equilibrio viene definido por la minimización de la energía libre respecto a la polarización, así:

$$(1.2) \quad \frac{\partial F_P}{\partial P} = 0, \quad E = \alpha P + \beta P^3 + \zeta P^5$$

En ausencia de campo eléctrico externo se tiene que:

$$(1.3) \quad 0 = \alpha P + \beta P^3 + \zeta P^5 = P(\alpha + \beta P^2 + \zeta P^4)$$

cuyas soluciones son:

$$(1.4) \quad P = 0 \quad y \quad P = \pm P_S = \pm \sqrt{\frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\zeta\alpha}}{2\zeta}}$$

que son la polarización nula en la fase paraeléctrica y la polarización espontánea P_S en la fase ferroeléctrica, con dos orientaciones posibles.

La rigidez dieléctrica (inverso de la susceptibilidad) se la encuentra utilizando la ecuación (1.2) de la siguiente forma:

$$(1.5) \quad \kappa = \chi^{-1}(P) = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\zeta P^4$$

Para la fase paraeléctrica de alta temperatura $P = 0$, se tiene que la rigidez dieléctrica κ es:

$$(1.6) \quad \kappa = \chi^{-1}(P = 0) = \alpha$$

En la teoría de Landau se asume que alrededor de la temperatura de transición (temperatura de Curie-Weiss), la constante α es:

$$(1.7) \quad \alpha = \alpha_0(T - T_0)$$

donde T_0 es la temperatura de Curie-Weiss; los otros coeficientes en la expansión de energía libre se los toma como independientes de la temperatura. De modo que, combinando las ecuaciones (1.6) y (1.7), se obtiene la llamada ley de Curie-Weiss:

$$(1.8) \quad \chi = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_0)} \quad (\text{para } P = 0)$$

la cual corresponde al comportamiento ferroeléctrico observado en la mayoría de ferroeléctricos para $T > T_0$, es decir, para la fase paraeléctrica.

Incluyendo la ecuación (1.7) en la energía libre dada por la ecuación (1.1) se tiene que:

$$(1.9) \quad F_P = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\zeta P^6 - EP$$

En todos los ferroeléctricos conocidos α_0 y ζ son positivos. La transición se da entre dos configuraciones meta estables, y del análisis matemático de la condición de mínimo para la energía libre de Gibbs $\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \geq 0$, que puede verse en detalle en la referencia [1], el carácter de la transición depende del signo de β .

Caso $\beta > 0$: Transiciones de segundo orden (continuas)

Para encontrar la polarización espontánea se toma $E = 0$, y se trunca la expresión dada por la ecuación (1.9) en el término de cuarto orden de la polarización, es decir, se supone $\zeta = 0$. Esto es necesario para obtener únicamente dos mínimos de la densidad de energía libre para los valores de temperatura $T < T_0$ (fase ferroeléctrica), como se puede observar en la figura 1.5.a. De este modo se obtiene que:

$$(1.10) \quad \frac{\partial F_P}{\partial P} = 0 = \alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 = P(\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2)$$

Y resolviendo para P , se obtiene el valor de la polarización espontánea:

$$(1.11) \quad P_S = 0 \quad y \quad P_S = \pm \left[\frac{\alpha_0}{\beta}(T_0 - T) \right]^{1/2}$$

donde se observa que la polarización espontánea P_S disminuye con el crecimiento de la temperatura, lo cual se ilustra en la parte (b) de la figura 1.5.

Sustituyendo el valor de P_S en la ecuación (1.5) con $E = 0$, se obtiene la susceptibilidad dieléctrica para los valores de temperatura de $T < T_0$:

$$(1.12) \quad \chi(P) = \frac{1}{\kappa} = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{(2\alpha_0)^{-1}}{T_0 - T}$$

De las ecuaciones (1.8) y (1.12) se observa que la rigidez dieléctrica κ se anula para el valor de temperatura de $T = T_0$, tanto para la fase paraeléctrica y la fase ferroeléctrica del cristal. Consecuentemente la susceptibilidad dieléctrica diverge a medida que la temperatura se acerca al valor de la transición ferroeléctrica, lo cual se ilustra en la figura 1.5.c.

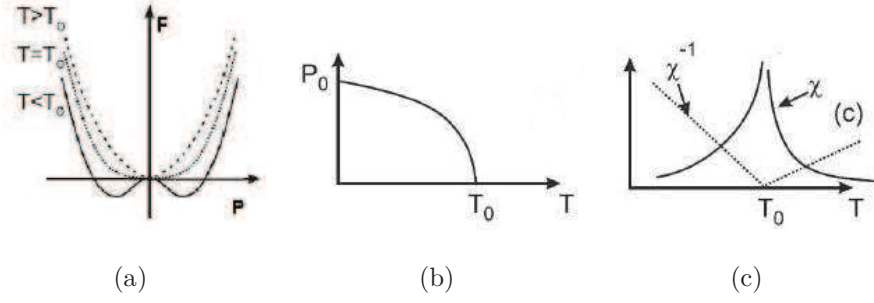


Figura 1.5: Transición de Segundo Orden.(a) Energía libre como función de la polarización a $T > T_0$, $T < T_0$, y $T = T_0$, (b) Polarización espontánea en función de la temperatura, (c) Susceptibilidad χ . [2]

Caso $\beta < 0$: Transiciones de primer orden (discontinuas)

En este caso se mantiene inalterada la expresión dada por la ecuación (1.9) que proviene de la ecuación (1.1), a diferencia de la transición de segundo orden, es decir, se supone $\zeta \neq 0$. De modo que en ausencia de campo eléctrico ($E = 0$) el cristal ferroeléctrico que experimenta este tipo de transición tiene como polarización espontánea los valores dados por la ecuación (1.4), es decir que $\beta^2 - 4\zeta\alpha \geq 0$, ó $\alpha = \alpha_0(T - T_0) \leq \frac{\beta^2}{4\zeta}$.

En este tipo de transición existe una temperatura llamada de Curie $T = T_C$, en la que la densidad de energía libre de Gibbs del cristal en función de P posee tres mínimos, en ellos la función de energía libre y su derivada con respecto a la polarización son cero (ver figura 1.6.a):

$$(1.13) \quad F = \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2} P_S^2 + \frac{\beta}{4} P_S^4 + \frac{\zeta}{6} P_S^6 = 0$$

$$(1.14) \quad \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha_0(T - T_0) P_S + \beta P_S^3 + \zeta P_S^5 = 0$$

de donde debe satisfacerse que: $\frac{\beta}{2} P_S^2 + \frac{\zeta}{3} P_S^4 = \beta P_S^2 + \zeta P_S^4$, por tanto:

$$(1.15) \quad P_S^2 = -\frac{3\beta}{4\zeta}, \text{ si } T = T_C$$

Reemplazando esta polarización en cualquiera de las ecuaciones (1.13) o (1.14), y despejando la temperatura $T = T_C$ se tiene que:

$$(1.16) \quad T_C = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\alpha_0 \zeta}$$

Como de la ley de Curie-Weiss se tiene que: $\chi^{-1} = \alpha_0(T - T_0) = \frac{1}{\varepsilon_0 C}(T - T_0)$, donde C es la constante de Curie-Weiss, entonces [2]:

$$(1.17) \quad T_C = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\beta^2 \varepsilon_0 C}{\zeta}$$

Cabe señalar que existe un salto en la magnitud de la polarización espontánea desde cero hasta $P_S = \sqrt{-3\beta/4\zeta}$ en la temperatura de transición T_C (para $E = 0$).[49]

En este tipo de transición la energía libre posee dos mínimos relativos en valores de polarización no nula para temperaturas $T > T_C$, esto se ilustra en la figura 1.6.a., lo cual no ocurre en la figura 1.5.a., correspondiente a la transición de segundo orden. Para $T = T_0 < T_C$ se tienen dos mínimos absolutos para valores de polarización diferentes de cero, simétricos en relación a $P = 0$. Además, a $T = T_C$ la densidad de energía libre registra tres mínimos, dos en valores de polarización no nula y uno en el valor de polarización nula, de lo cual se tiene que en este tipo de transición existe la coexistencia de la fase paraeléctrica y la fase ferroeléctrica en la vecindad de la temperatura de transición. Ver figura 1.6.a. En la figura 1.6.b. se observa que a $T = T_C$ la polarización experimenta una discontinuidad desde un valor no nulo de polarización hacia la polarización nula.

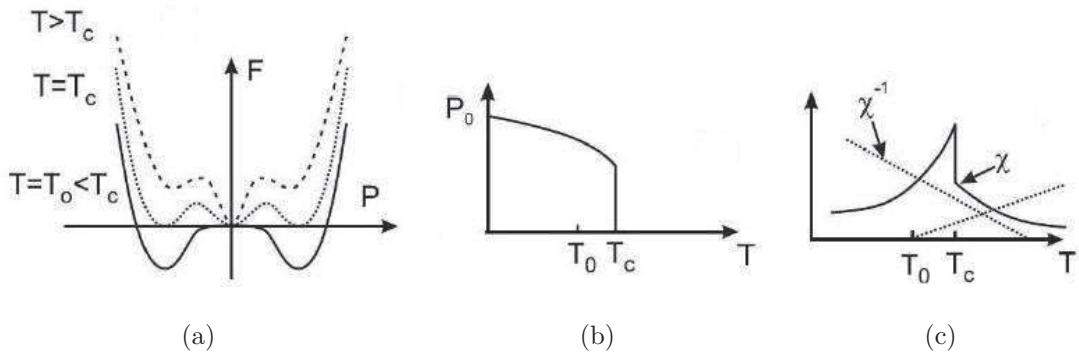


Figura 1.6: Transición de Primer Orden. (a) Energía libre como función de la polarización a $T > T_C$, $T = T_C$, y $T = T_0$, (b) Polarización espontánea en función de la temperatura, (c) Susceptibilidad χ . [2]

Se observa en la figura 1.6.c. que la susceptibilidad dieléctrica se incrementa con la elevación de temperatura hasta el valor de $T = T_C$, en el cual experimenta una discontinuidad hacia un valor de χ menor. Posteriormente para $T > T_C$, la susceptibilidad dieléctrica decrece progresivamente.

1.3.2. Esfuerzo Mecánico

Considérese un cuerpo sólido sometido a la acción de un sistemas de fuerzas externas \vec{P}_i ($i = 1, 2, 3, 4$) y en equilibrio. Sea una sección cualquiera S que lo divide en dos partes, (A) y (B), situadas a ambos lados de la sección S . [72] (Ver figura 1.7)

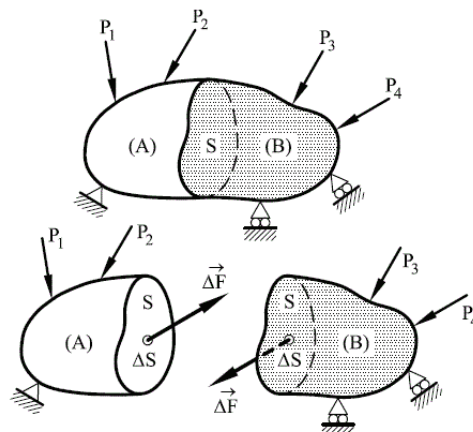


Figura 1.7: Ilustración de un cuerpo sólido sometido a la acción de un sistemas de fuerzas externas. [72]

Dada la existencia de un equilibrio entre las dos partes, (A) y (B), deben existir

ciertas fuerzas \vec{F} de interacción a través de la superficie S . Estas fuerzas de interacción son iguales en magnitud pero de sentidos opuestos, sobre la sección S , según exige el principio de acción y reacción.

Considere un punto sobre la superficie S , y un entorno de dicho punto de área ΔS . Se denomina $\Delta\vec{F}$ a la fuerza que la parte (B) del cuerpo ejerce sobre la parte (A) a través del área ΔS . La fuerza por unidad de área es entonces: [72]

$$(1.18) \quad \vec{\sigma}_m = \frac{\Delta\vec{F}}{\Delta S}$$

A esta fuerza por unidad de área $\vec{\sigma}_m$ se le llama *esfuerzo medio* sobre la superficie ΔS . Si se hace tender el área ΔS a cero, se obtiene el esfuerzo en un punto: [72]

$$(1.19) \quad \vec{\sigma} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta\vec{F}}{\Delta S} = \frac{d\vec{F}}{dS}$$

Tensor de Esfuerzos

Sean un cuerpo sometido a la acción de un sistema de fuerzas \vec{P}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) (Ver figura 1.8), y O un punto de su interior. Se desea conocer el esfuerzo que actúa sobre un plano de orientación arbitraria que pase por dicho punto. Para ello, se analiza un diferencial de volumen de forma hexaédrica y de dimensiones (dx, dy, dz) , con caras paralelas a un cierto sistema de referencia cartesiano (x, y, z) con origen en el vértice denotado como O . [72] (Ver figura 1.8).

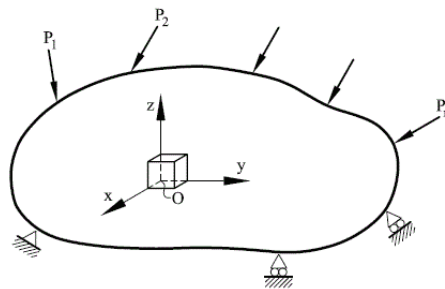


Figura 1.8: Sólido sometido a esfuerzos. [72]

Sobre cada cara del elemento diferencial actúa un esfuerzo $\vec{\sigma}$ que se puede descomponer según los ejes de referencia (ver figura 1.9). Se denominan σ_i ($i = x, y, z$) a las componentes del esfuerzo normales a cada cara y σ_{ij} ($i, j = x, y, z$) a las componentes

tangenciales, descompuestas en las direcciones de los ejes paralelos a las caras. [72]

$$\text{Así, sobre las caras normales al eje } \begin{Bmatrix} x \\ y \\ z \end{Bmatrix} \text{ actúan las componentes } \begin{Bmatrix} \sigma_x, \sigma_{xy}, \sigma_{xz} \\ \sigma_y, \sigma_{yx}, \sigma_{yz} \\ \sigma_z, \sigma_{zx}, \sigma_{zy} \end{Bmatrix}.$$

El subíndice de los esfuerzos normales representa al eje coordenado que es normal a la superficie sobre la que actúan. Los dos subíndices de los esfuerzos tangenciales o de cizalladura indican, el primero, el eje al cual es normal a la superficie sobre la que actúan y, el segundo, el eje al que es paralela la componente tangencial. Los esfuerzos de tensión son positivos y los negativos son de compresión.[72]

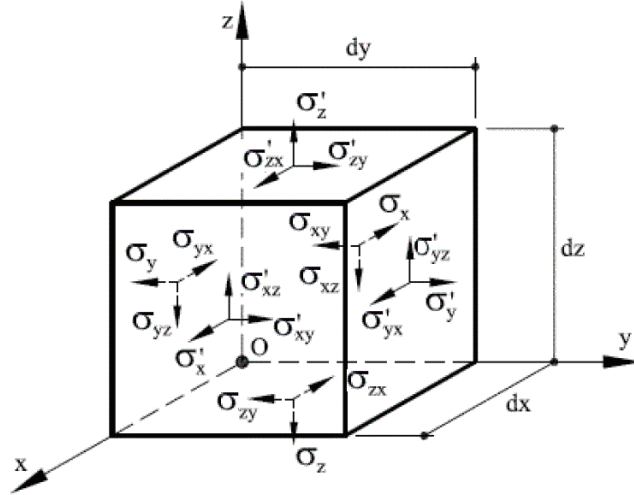


Figura 1.9: Componentes del tensor de esfuerzo.[72]

Las componentes σ_{ij} son simétricas, es decir que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, con lo cual el tensor de esfuerzos se ve representado así:

$$(1.20) \quad (\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_x & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_y & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_4 & \sigma_6 \\ \sigma_4 & \sigma_2 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_5 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

donde los esfuerzos normales son $\sigma_x = \sigma_1$, $\sigma_y = \sigma_2$, $\sigma_z = \sigma_3$, y los esfuerzos de cizalladura son $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_4$, $\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \sigma_5$, $\sigma_{zx} = \sigma_{xz} = \sigma_6$.

1.3.3. Deformación Mecánica

Considérese un cuerpo sólido cualquiera sometido a la acción de fuerzas \vec{P}_i ($i = 1, 2, \dots, n$), y con ligaduras suficientes como para impedir el movimiento del sólido como un todo (ver figura 1.10). Ya que no existe cuerpo alguno que sea sólido rígido perfecto, la acción de las fuerzas hace que el cuerpo se deforme.

La dinámica de un elemento diferencial de volumen de dimensiones (dx, dy, dz) , tal como el que se muestra en la figura 1.10, se puede descomponer en tres partes: rotación y traslación (movimiento de sólido rígido) y deformación pura (cambio de forma). El interés aquí es analizar la deformación pura.[72]

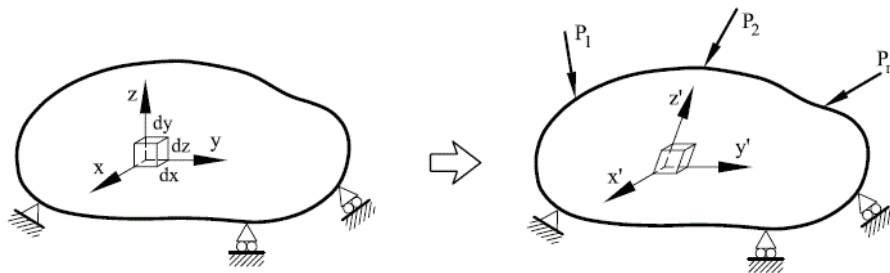


Figura 1.10: Deformación de un elemento de volumen.[72]

Los lados del paralelepípedo elemental modifican sus longitudes iniciales dx, dy, dz de manera que pasan a ser $(1+\epsilon_x)dx, (1+\epsilon_y)dy, (1+\epsilon_z)dz$, respectivamente. Así mismo, los ángulos rectos que forman entre si las caras del elemento antes de la deformación cambian y toman los valores, $\frac{\pi}{2} \pm \gamma_{xy}, \frac{\pi}{2} \pm \gamma_{xz}, \frac{\pi}{2} \pm \gamma_{yz}$. Se llaman alargamientos unitarios o deformaciones lineales a los valores $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$, y distorsiones o deformaciones angulares a los valores $\gamma_{xy}, \gamma_{xz}, \gamma_{yz}$. Si el cuerpo es tal que los movimientos que se producen en el proceso de deformación son pequeños comparados con las dimensiones del cuerpo, tanto las deformaciones lineales como las angulares son pequeñas comparadas con la unidad.[72]

Se consideran positivas a las deformaciones de alargamiento y negativas a las de acortamiento. Así mismo, se consideran positivas las deformaciones angulares que originan disminución de los ángulos rectos originales, y negativas las que originan aumento de dichos ángulos. [72] Ver figura 1.11.

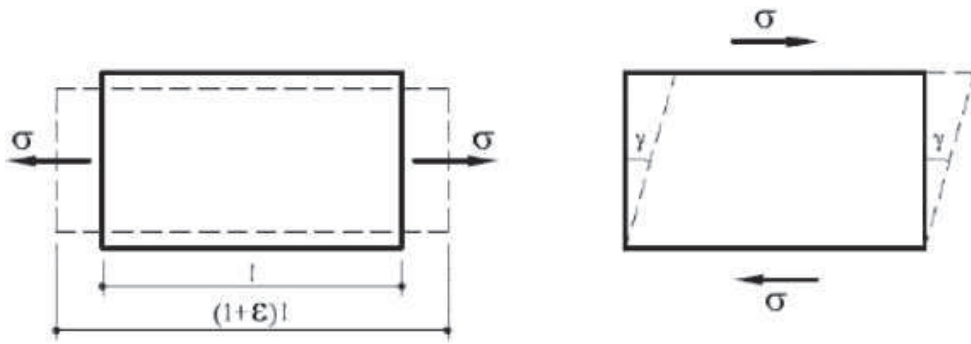


Figura 1.11: Alargamiento y distorsión en un material isotrópico.[72]

Tensor de Deformaciones

Considérese un vector unitario $\vec{OD} = \vec{n}$ de cosenos directores (l, m, n) . Se define como deformación $\vec{\delta}$ del elemento \vec{OD} al desplazamiento \vec{DD}' del punto D , originado por la deformación del paralelepípedo elemental que tenga a \vec{OD} por diagonal, prescindiendo de rotaciones y traslaciones de sólido rígido.[72] Ver figura 1.12.a,b.

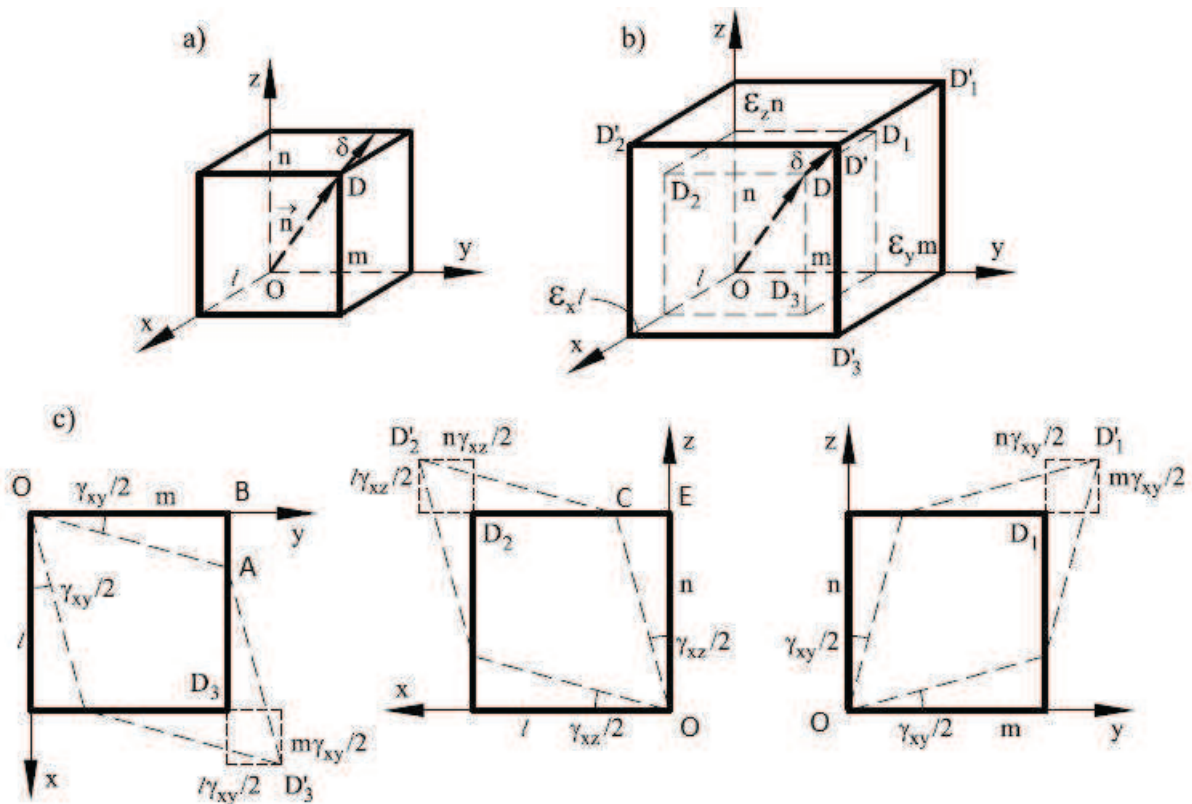


Figura 1.12: (a) Concepto de vector de deformación, (b) Desplazamientos debido a los alargamientos, (c) Desplazamientos debidos a las distorsiones.[72]

El vector $\vec{\delta}$ es determinado por sus componentes cartesianas $(\vec{\delta}_x, \vec{\delta}_y, \vec{\delta}_z)$, las cuales resultan ser las componentes del vector desplazamiento del punto D debido a los alargamientos unitarios $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ y a las distorsiones $\gamma_{xy}, \gamma_{xz}, \gamma_{yz}$. Ver figuras 1.12.b y c.

Por ejemplo, para encontrar la componente δ_x se deben sumar la contribución de desplazamiento por cada coseno director, o alargamiento unitario en la dirección x , $\epsilon_x l$, (ver figura 1.12.b), más la distorsión $m \tan(\frac{\gamma_{xy}}{2}) \approx m \frac{\gamma_{xy}}{2}$, la cual se obtiene del triángulo rectángulo AOB (ver figura 1.12.c), y más la distorsión $n \tan(\frac{\gamma_{xz}}{2}) \approx n \frac{\gamma_{xz}}{2}$, la cual se obtiene del triángulo rectángulo COE (ver figura 1.12.c). De manera que se llega a:

$$(1.21) \quad \delta_x = \epsilon_x l + \frac{\gamma_{xy}}{2} m + \frac{\gamma_{xz}}{2} n$$

$$(1.22) \quad \delta_y = \frac{\gamma_{xy}}{2} l + \epsilon_y m + \frac{\gamma_{yz}}{2} n$$

$$(1.23) \quad \delta_z = \frac{\gamma_{xz}}{2} l + \frac{\gamma_{yz}}{2} m + \epsilon_z n$$

o matricialmente

$$(1.24) \quad \vec{\delta} = (x_{ij}) \vec{n}$$

donde $\vec{\delta}$ y \vec{n} son los vectores de deformación y el vector unitario inicial, respectivamente, y (x_{ij}) es el tensor de deformaciones que es igual a:

$$(1.25) \quad (x_{ij}) = \begin{pmatrix} \epsilon_x & \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \frac{1}{2}\gamma_{xz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xy} & \epsilon_y & \frac{1}{2}\gamma_{yz} \\ \frac{1}{2}\gamma_{xz} & \frac{1}{2}\gamma_{yz} & \epsilon_z \end{pmatrix}$$

Como se observa, el tensor resulta ser simétrico. Al igual que el tensor de esfuerzos resulta que existen seis componentes independientes: $x_{11} = x_1 = \epsilon_x$, $x_{22} = x_2 = \epsilon_y$, $x_{33} = x_3 = \epsilon_z$, $x_{12} = x_{21} = x_4 = \frac{1}{2}\gamma_{xy}$, $x_{13} = x_{31} = x_5 = \frac{1}{2}\gamma_{xz}$, $x_{23} = x_{32} = x_6 = \frac{1}{2}\gamma_{yz}$.

1.3.4. Trabajos mecánico y electrostático

Un cristal ferroeléctrico es vulnerable a la acción de agentes externos (fuerzas mecánicas, campos eléctricos, etc) que modifican su comportamiento e incluso su micro estructura; de hecho, el cambio en la configuración de dominios es el resultado más

usual. De modo que resulta importante conocer el trabajo que pueden realizar estos agentes sobre el cristal ferroeléctrico.

Si el material ferroeléctrico está bajo la influencia de esfuerzos externos $\vec{\sigma}$, se producirá una deformación (x_{ij}) , de modo que el trabajo que se produce sobre este cuerpo en términos de las componentes tensoriales tanto de los esfuerzos y deformaciones es [7]:

$$(1.26) \quad dW_M = \int_V \sum_i \sum_j \sigma_{ij} dx_{ij} dV$$

donde se ha integrado en todo el volumen del cristal.

Debido a la deformación que sufre el cuerpo, las componentes del tensor de deformación cambian desde x_{ij} a $x_{ij} + dx_{ij}$. Además, dada la simetría de las componentes de los tensores de esfuerzos y de deformaciones, $\sigma_{ji} = \sigma_{ij}$ y $x_{ji} = x_{ij}$, el trabajo mecánico que se realiza sobre el material se reduce a la suma de seis componentes, así [7]:

$$(1.27) \quad dW_M = \int_V \sum_i \sigma_i dx_i dV \quad (i = 1, \dots, 6)$$

y tomando la convención de índices repetidos, se transforma a:

$$(1.28) \quad dW_M = \int_V \sigma_i dx_i dV$$

En cambio, si el material ferroeléctrico se somete a un campo eléctrico externo \vec{E} , el campo de desplazamiento eléctrico es $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ (ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío), y el trabajo eléctrico sobre este material es [7]:

$$(1.29) \quad dW_E = \int_V (\vec{E} \cdot d\vec{D}) dV = \int_V E_i dD_i dV$$

Con lo que el trabajo total realizado cuando el dieléctrico de volumen V está sometido a un esfuerzo uniforme y a un campo eléctrico uniforme, es:

$$(1.30) \quad dW = dW_M + dW_E = \int_V (\sigma_i dx_i + E_i dD_i) dV$$

1.3.5. Función de energía libre bajo esfuerzo mecánico constante

Las componentes de la deformación mecánica en un dieléctrico bajo la acción de un esfuerzo y bajo la acción de un campo eléctrico se describe de la siguiente forma [9],[77],[78] y [79]:

$$x_{ij} = s_{ij}\sigma_{ij} + Q_{ijkl}P_kP_l$$

el primer término se refiere a la contribución a la deformación causada por la acción de un esfuerzo mecánico, y el segundo término se refiere a la contribución a la deformación causada por la acción de un campo eléctrico. Las cantidades Q_{ijkl} son denominados coeficientes electrostrictivos, los cuales dan cuenta del proceso de electrostricción del material, la cual es una propiedad de todos los materiales dieléctricos causada por la presencia de dominios eléctricos alineados al azar dentro del material. En materiales con una simetría de tipo perovskita existen tres coeficientes electrostrictivos independientes Q_{ij} (en notación de Voigt): Q_{11} , Q_{12} y Q_{44} . Las cantidades s_{ij} son las complianzas elásticas, éstas son las componentes del inverso del tensor de Young del material. [9],[77],[78], [79] y [86]

Las transiciones de fase cúbicas-tetraedrales se tratan de transformaciones estructurales que implican un cambio de la estructura del cristal y de los parámetros de red. Se asume que en los límites entre la fase paraeléctrica y la fase ferroeléctrica, se genera una energía de deformación durante la transición de fase con el fin de adaptarse a los cambios estructurales.

Así, se supone que se genera una deformación elástica local durante la transición de fase, y un acoplamiento cuadrático con el campo de polarización local. Este acople se refiere a la energía de tipo electrostrictiva. De este modo la energía de deformación elástica generada en la transición de fase es [82]:

$$(1.31) \quad E_{\text{elástica de transición de fase}} = - \sum_{k=1}^6 \sigma_k x_k$$

donde x_k son las componentes independientes del tensor de deformación del estado de equilibrio mecánico en una perovskita, estas componentes determinan la forma de la deformación macroscópica del cristal como un todo producida por esfuerzos internos

σ_k dada la presencia de estructuras de dominios.[81]:

$$\begin{aligned}
(1.32) \quad x_1 = x_{11} &= Q_{11}P_1^2 + Q_{12}(P_2^2 + P_3^2) \\
x_2 = x_{22} &= Q_{11}P_2^2 + Q_{12}(P_1^2 + P_3^2) \\
x_3 = x_{33} &= Q_{11}P_3^2 + Q_{12}(P_1^2 + P_2^2) \\
x_4 = x_{23} &= Q_{44}P_2P_3 \\
x_5 = x_{13} &= Q_{44}P_1P_3 \\
x_6 = x_{12} &= Q_{44}P_1P_2
\end{aligned}$$

Por lo tanto bajo un esfuerzo externo $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6)$ en las inmediaciones de la transición de fases, la función de energía libre para un cristal ferroeléctrico de tipo perovskita puede ser escrita como[27]:

$$\begin{aligned}
(1.33) \quad F_\sigma &= F - E_{\text{electroelástica de transición de fase}} \\
&= F - \frac{1}{2}s_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - s_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_3\sigma_2) - \frac{1}{2}s_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) \\
&\quad - Q_{11}(\sigma_1P_1^2 + \sigma_2P_2^2 + \sigma_3P_3^2) - Q_{12}[\sigma_1(P_2^2 + P_3^2) + \sigma_2(P_1^2 + P_3^2) + \sigma_3(P_1^2 + P_3^2)] \\
&\quad - Q_{44}(P_2P_3\sigma_4 + P_1P_3\sigma_5 + P_2P_1\sigma_6)
\end{aligned}$$

donde F es la densidad de energía libre del cristal ferroeléctrico sin la acción de esfuerzos mecánicos y campos eléctricos; el segundo, tercer y cuarto términos se refieren a la densidad de la energía netamente mecánica, y los términos restantes son asociados con la deformación elástica local generada en la transición debido a los cambios estructurales generados en la celda unitaria del material.[81]

1.4. Naturaleza Ferroeléctrica del Titanato de Plomo (PT)

1.4.1. Estructura cristalina del Titanato de Plomo

El Titanato de Plomo ($PbTiO_3$) es un material ferroeléctrico con estructura cristalina tipo perovskita. La celda unidad de dicha estructura se describe como un cubo con el catión Pb^{+2} (1.20Å de radio) en las esquinas, el catión Ti^{+4} (0.68Å) en el centro, y los aniones O^{-2} (1.32Å) en el centro de las caras. Esta es la estructura cristalina del estado

no polar o paraeléctrico de este material. Por debajo de la temperatura de transición, la estructura se hace tetragonal, quedando el centro de cargas positivas desplazado con respecto al de cargas negativas, y dando lugar a un dipolo permanente.[67] Ver figura 1.13.

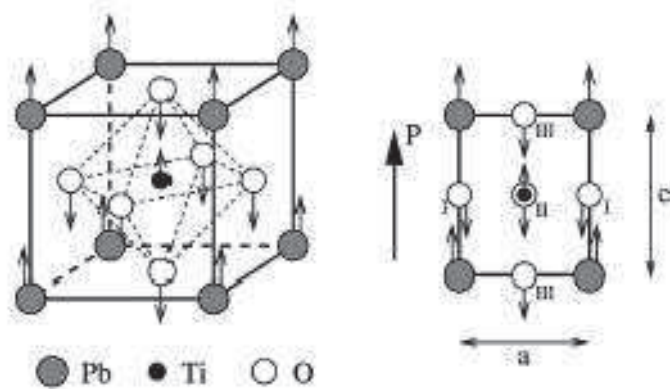


Figura 1.13: Celda unitaria de la estructura cúbica perovskita y su proyección a lo largo de la dirección [010]; las flechas indican los desplazamientos atómicos en la fase tetragonal.[31]

La polarización espontánea en el PT está a lo largo del eje c de la estructura tetragonal, y tal distorsión cristalina es usualmente descrita en términos de cambios de posición del O y del Ti relativos al Pb . Las seis direcciones (incluyendo las orientaciones negativas y positivas) a lo largo de los ejes de la celda cúbica deformada a tetragonal son equivalentes, y la polarización espontánea puede darse con igual probabilidad a lo largo de ellas cuando el cristal es enfriado a través de la temperatura de transición de fase. Las direcciones específicas a lo largo de la cual la polarización se desarrolla dependen de las condiciones mecánicas y eléctricas de frontera impuestas sobre el cristal.[30]

1.4.2. Transición de Fase Ferroeléctrica del PT

El $PbTiO_3$ presenta una transición ferroeléctrica de primer orden (discontinua), con temperatura de Curie de alrededor de $752K$; posee una constante dieléctrica de 250 a temperatura ambiente, la cual se incrementa hasta alcanzar un valor máximo en la transición y decrece drásticamente después de este punto. Esta transición de primer orden se presenta desde la fase cúbica paraeléctrica a la tetragonal ferroeléctrica. Se ha demostrado que tanto los átomos de Pb como de Ti son desplazados de sus corre-

spondientes planos de oxígenos.[61], [60] Ver figura 1.13.

El comportamiento de la polarización espontánea en función de la temperatura del PT se ilustra en la figura 1.14, la cual es predicha por la ecuación (1.4), usando los valores termodinámicos del PT; $\alpha = 7.6 \times 10^5 Nm^2/C^2$, $\beta = -2.92 \times 10^8 Nm^6/C^4$ y $\zeta = 1.56 \times 10^9 Nm^{10}/C^6$ [2]. Se observa que la polarización espontánea decrece con el incremento de la temperatura. También se observa que la polarización espontánea sufre una discontinuidad cuando adquiere el valor de $30\mu C/cm^2$, y luego adquiere el valor cero a la temperatura de $T = 752K$, en este punto ocurre la transición ferroeléctrica.

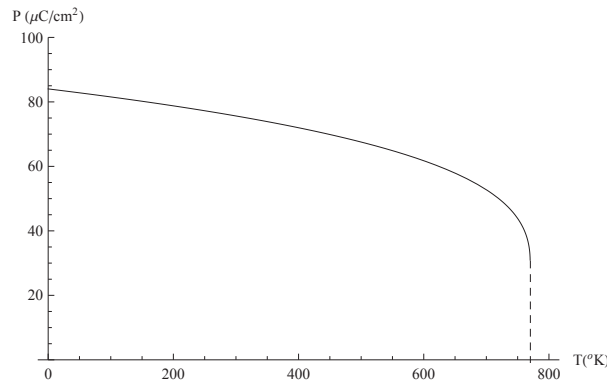


Figura 1.14: Polarización espontánea en función de la temperatura del PT.

1.4.3. Efecto de Tamaño de Grano y/o de Partícula en el PT

Al parecer, existe un tamaño crítico del material bajo el cual el comportamiento ferroeléctrico cesa, y el material se comporta como un paraeléctrico. En el presente estudio de este efecto se toman en cuenta tanto la influencia del campo de despolarización como la de tensiones mecánicas sobre el material.

A continuación se hará mención a trabajos de tipo experimental y a modelos teóricos que han arrojado resultados acerca de este tipo de efecto en el material PT.

Resultados de experimentos de difracción de rayos X sugieren que una partícula de PT con tamaño de 2nm, está en el estado paraeléctrico a temperatura ambiente. El tamaño crítico puede quizá situarse en el rango de 2 a 9 nm, como lo aseguran Pardo.L. et al.[38]. En la figura 1.15 se observa que existe una dependencia lineal creciente entre

el inverso de $\Delta T_C \equiv T_C(\infty) - T(d)$ y el diámetro d de la partícula de PT, donde $T_C(\infty)$ es la temperatura de transición del PT masivo, y $T(d)$ es el término dependiente del diámetro d de la partícula que mide el efecto de tamaño de partícula. Así, es posible encontrar una constante k positiva tal que se cumpla que: $\frac{1}{\Delta T_C} = kd$, es decir que, $T(d) = T_C(\infty) - \frac{k^{-1}}{d}$. Ya que la constante k es positiva, la relación matemática anterior muestra que la reducción del tamaño de partícula de PT implica una disminución en el valor de la temperatura de transición para esa misma partícula.

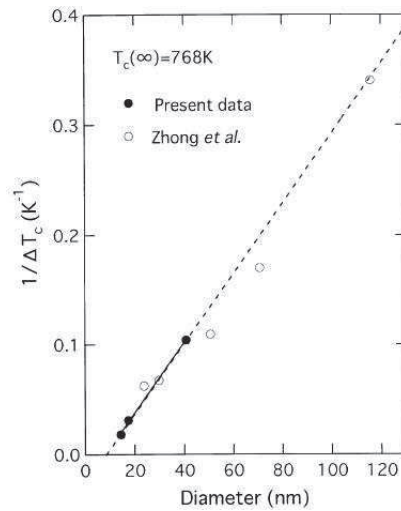


Figura 1.15: El inverso de $\Delta T_C \equiv T_C(\infty) - T(d)$ en función del tamaño de partícula de PT.[38]

Un modelo de campo de despolarización, y un modelo acerca del efecto de tamaño de espesor de una película de PT crecida sobre $Nb - SrTiO_3$, han propuesto Junquera.J. at el.[50], cuyos resultados se ven ilustrados en la figura 1.16. En la figura 1.16 se observa que para los dos modelos antes mencionados la polarización decrece con la disminución del grosor de la película de PT, y además se registran ciertos grosores críticos de película en los cuales la polarización es nula, siendo el grosor crítico para el modelo de efecto de tamaño de espesor de la película más pequeño que al correspondiente al modelo de despolarización.

También Yu.T. et al.[51] muestran resultados en cuanto al comportamiento de la temperatura de transición en función del tamaño de partícula de PT (Ver figura 1.17), donde así mismo se observa que el valor de la temperatura de transición se reduce con el decrecimiento del tamaño de las partículas de PT.

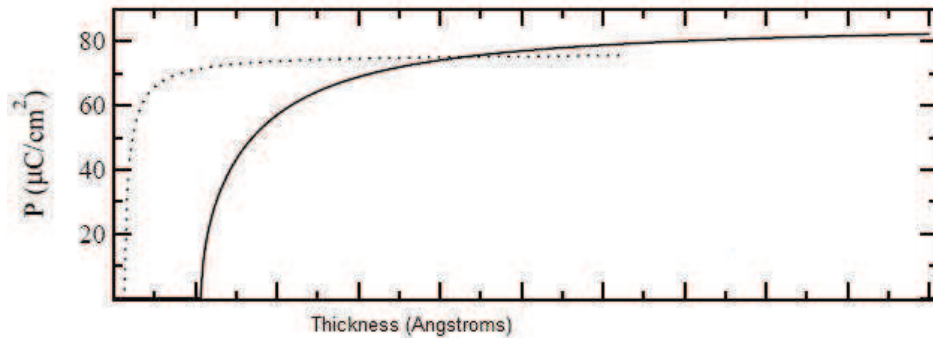


Figura 1.16: Efecto del espesor de una película de PT sobre la polarización: La línea continua se refiere al modelo de campo de despolarización, la línea discontinua se refiere a un modelo sobre el efecto de tamaño de espesor de película.[50]

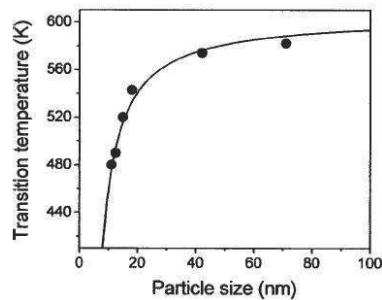


Figura 1.17: Temperatura de transición de fase en función del tamaño de partícula del PT.[51]

Lang.X.Y. et al.[52] desarrollaron un modelo, sin parámetros ajustables, que estudia el efecto de tamaño sobre la temperatura de Curie para ferroeléctricos de tipo perovskita de baja dimensión (películas delgadas, nanotubos y nano partículas). Los cálculos se han realizado para el material $PbTiO_3$ (Ver figura 1.18). También mencionan que es muy bien conocido que las propiedades físicas de ferroeléctricos de baja dimensión difieren significativamente de los ferroeléctricos de volumen, debido a los efectos de superficie y de tamaño.

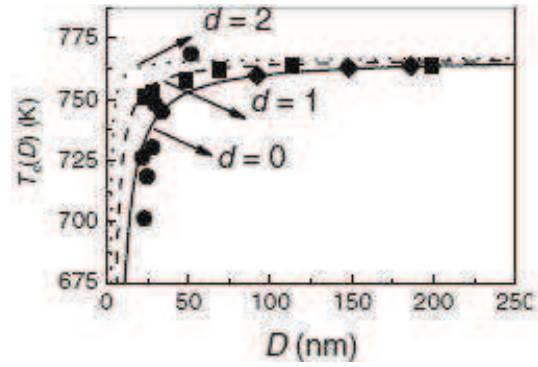


Figura 1.18: Temperatura de transición de fase en función del tamaño de partícula de PT: Líneas punteadas predicción para películas finas, líneas discontinuas predicción para nano alambres y líneas continuas predicción para nano partículas; y los demás puntos se refieren a datos experimentales.[52]

Jiang.Q. et al.[53] han desarrollado un modelo para la dependencia de la temperatura de Curie con el tamaño de partícula para perovskitas ferroeléctricas como el PT. Un resultado se presenta en la figura 1.19, donde se observa que la temperatura de transición se reduce con la disminución del tamaño de partícula.

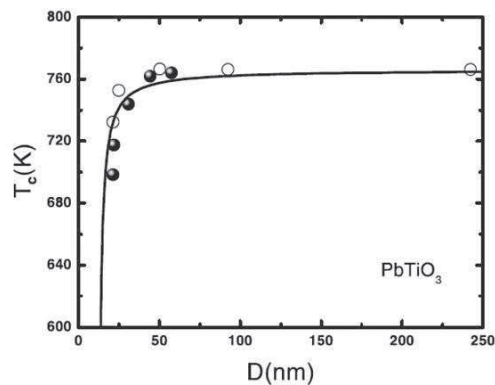


Figura 1.19: Comparación entre predicción teórica (línea continua) y datos experimentales referidos a nano partículas de PT; se ha determinado un tamaño crítico de 11.8 nm.[53]

También Ishikawa. K. et al.[35] muestran evidencia experimental (ver figura 1.20), en cuanto a la temperatura de Curie en función del tamaño de partícula del Titanato de Bario (BT) y del Titanato de Plomo (PT).

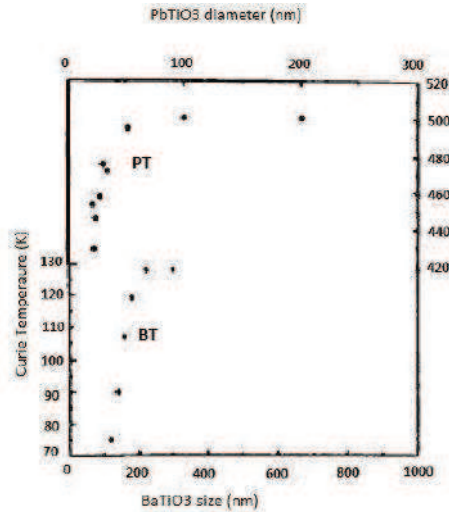


Figura 1.20: Temperatura de transición de fase en función del tamaño de grano, en polvo de BT y de PT. El conjunto de puntos en la parte inferior se refieren al BT, mientras el conjunto de puntos en la parte superior se refieren al PT.[35]

Wang.Y. et al.[54] han estudiado los efectos de superficie y de tamaño de las partículas ferroeléctricas usando la teoría fenomenológica de Landau, uno de cuyos resultados se pueden observar en la figura 1.21. Se observa el efecto de tamaño de partícula sobre la temperatura de Curie.

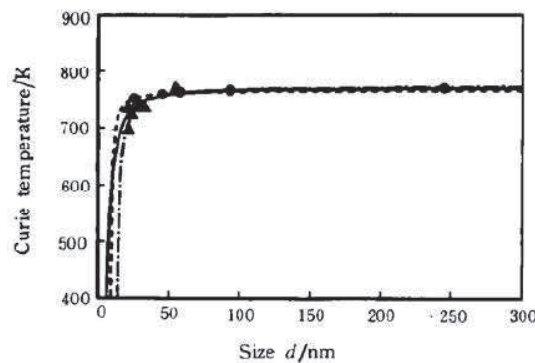


Figura 1.21: Temperatura de transición T_C en función del tamaño en las partículas de PT; línea continua resultados de cálculos, y los puntos son datos experimentales.[54]

Como también Glinchuk.M.D. et al.[55] han desarrollado una teoría de los efectos de tamaño sobre las propiedades de las cerámicas nano cristalinas o nano partículas bajo los efectos de tensión superficial y de campos de despolarización; allí se ha utilizado la teoría de transiciones de Landau añadiéndola un término de energía de superficie

relacionada con las tensiones superficiales en las nanopartículas, y un término del efecto que produce el campo de despolarización en nanopartículas de monodominio. La solución del modelo de Glinchuk.M.D. et al.[55] trata a la densidad de energía libre como un funcional, al cual se le aplica un cálculo variacional con las ecuaciones de Euler Lagrange, obteniéndose resultados como los mostrados en la figura 1.22. Allí se observa el efecto de tamaño en nano partículas de PT, y un tamaño crítico de $18nm$, en el cual la temperatura alcanzaría un valor cercano a $0K$.

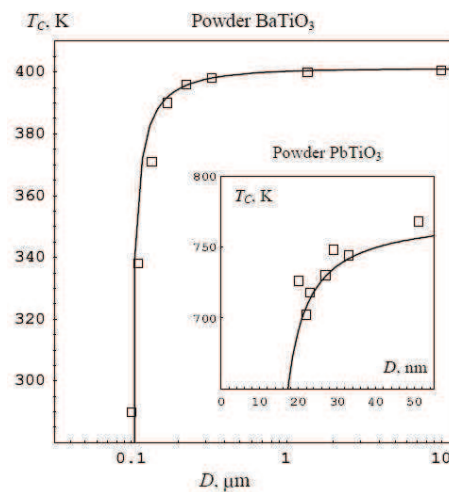


Figura 1.22: Temperatura de transición T_C en función del tamaño de partícula de polvo de PT y de BT.[55]

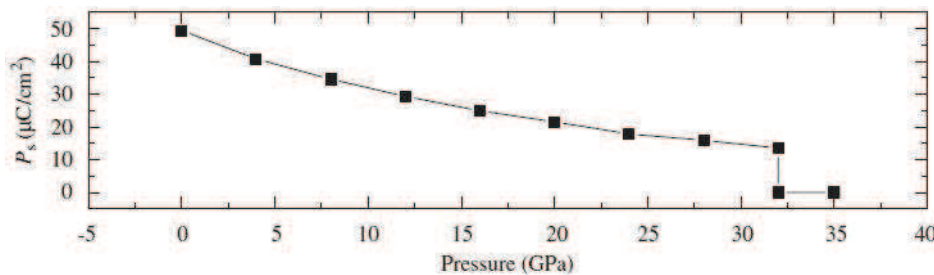


Figura 1.23: Polarización espontánea como función de la presión en el PT.[57]

Por otra parte, Yong.L. et al.[57] han estudiado los efectos de presión en la transición tetragonal a cúbica del PT, en el rango de 5 a 35 GPa, usando la teoría de densidad funcional con la aproximación de densidad local. Ver figura1.23. Allí se observa cómo el incremento de la presión reduce los valores de polarización en el PT.

Duang.Y. et al.[58] han investigado desde primeros principios el efecto de la tensión uniaxial sobre la fase tetragonal del PT a lo largo del eje c . Ellos han encontrado que cuando la magnitud del esfuerzo de compresión σ_{33} es mayor que $12GPa$, el PT experimenta un paso de la fase tetragonal ferroeléctrica a la fase paraeléctrica cúbica. También afirman que la presión hidrostática puede reducir, e incluso aniquilar, la ferroelectricidad en las perovskitas. En la figura 1.24 se observa que el aumento del esfuerzo uniaxial de compresión a lo largo del eje c del cristal de PT provoca una reducción en la polarización espontánea.

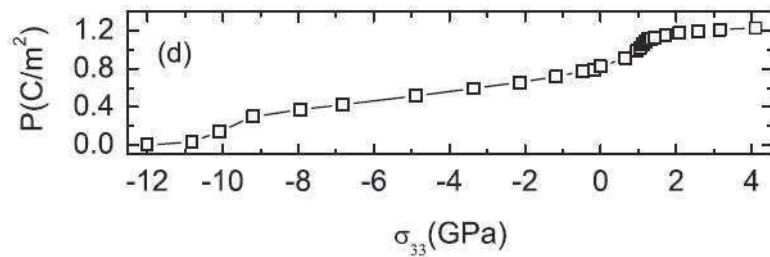


Figura 1.24: Polarización en función del esfuerzo uniaxial a lo largo del eje c . [58]

Sani.A. et al.[59] han recolectado resultados experimentales de muestras de $PbTiO_3$ bajo presión externa (Ver figura 1.25). En la figura 1.25 se observa que el PT bajo la acción de la presión experimenta un cambio gradual en la deformación espontánea $(c/a - 1)^{1/2}$ de la celda unitaria del PT, es decir, la transición de fase pierde su carácter de transición de primer orden y gradualmente se transforma en una de segundo orden, a $12.1GPa$ y a temperatura ambiente. Por otro lado, en la figura 1.26 se presenta el resultado de cálculos realizados por Sani.A. et al.[59] respecto al comportamiento de la polarización espontánea del PT frente a la variación de la presión. Allí se observa que el incremento de la presión genera una disminución de la polarización del PT.

Wang.Y. et al.[60] han realizado cálculos de primeros principios para estudiar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del PT deformado dada la acción de esfuerzos mecánicos externos. Ver las figuras 1.27 y 1.28. En la figura 1.27 se observa que la constante dieléctrica estática del PT se incrementa con el incremento de la deformación en un plano. En tanto que en la figura 1.28 se observa que la distorsión de red del PT decae casi linealmente en tanto el valor de la deformación en un plano crece.

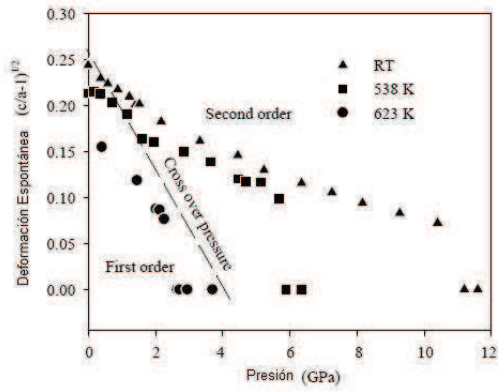


Figura 1.25: Deformación espontánea en función de la presión a diferentes temperaturas. La línea discontinua señala la posible tendencia del cambio de orden de la transición de fase.[59]

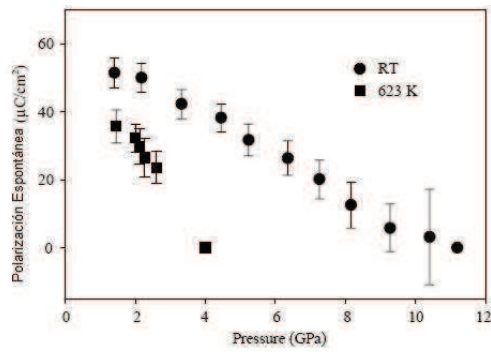


Figura 1.26: Dependencia con la presión de la polarización espontánea a temperatura ambiente y a 623K.[59]

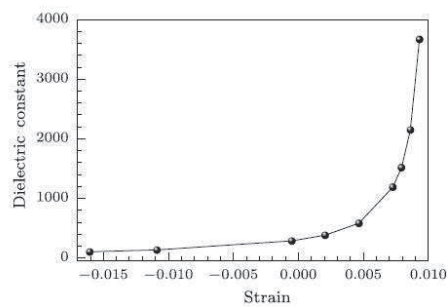


Figura 1.27: Constante dieléctrica estática del PT como función de la deformación en un plano.[60]

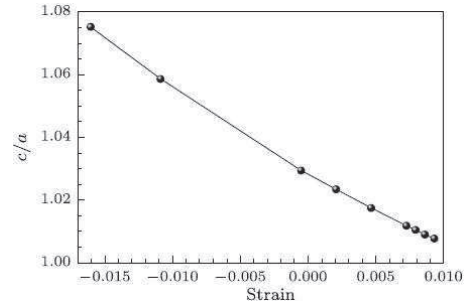


Figura 1.28: Distorsión de red (c/a) del PT como función de la deformación en un plano.[60]

Huang.H. et al.[34] han estudiado los efectos del esfuerzo mecánico sobre la polarización espontánea en láminas delgadas de PT usando la teoría fenomenológica de Landau-Ginsburg-Devonshire. Ver la figura1.29. Allí se observa que la polarización espontánea decrece con el incremento de la temperatura, teniéndose que las curvas correspondientes a 100MPa y -100MPa difieren de la curva correspondiente a esfuerzo nulo.

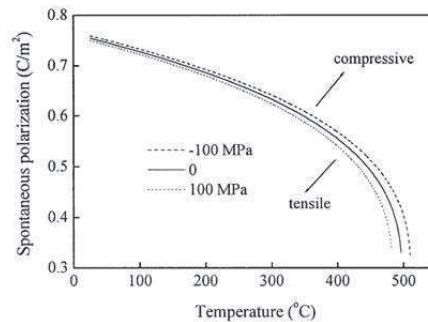


Figura 1.29: Dependencia con la temperatura de la Polarización espontánea de láminas delgadas de PT bajo tres valores de esfuerzo: -100 , 0 , 100MPa .[34]

Todos estos resultados, tanto experimentales como teóricos, permiten observar el comportamiento a nano escala que posee el material ferroeléctrico de PT. Estos resultados dan cuenta de un tamaño crítico de partícula o de grano de PT, el cual al parecer está en el rango entre 2 y 20 nm. Tener este rango de tamaño y no un valor específico para todos los casos, se debe a las diferentes condiciones en que el material de PT se procese. Roelofs.A. et al.[32] muestran que el carácter ferroeléctrico de las partículas ferroeléctricas decrece con la reducción del tamaño de partícula, y han obtenido un tamaño crítico de las partículas de PT en el rango de 4 a 14 nm. Wang.G. et al.[69]

estiman el tamaño crítico de partícula igual a 7.4 nm para el PT, en el cual la fase ferroeléctrica desaparece.

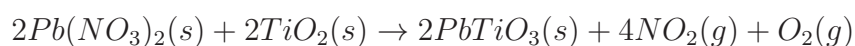
En cuanto a los principales parámetros que se ven afectados por el efecto de tamaño de partícula en el PT, según las diferentes referencias, son la temperatura de Curie y la polarización espontánea, que reducen sus valores mientras el tamaño del grano o de partícula de PT también se reduce. Estos parámetros presentan valores de $752K$ y $80\mu C/cm^2$, para tamaño de grano mayor que o igual a los $100nm$ en la mayoría de los casos, los cuales son valores característicos del cuerpo masivo del PT. Para valores de tamaño menores que $100nm$, los valores de polarización y temperatura de Curie decrecen de forma pronunciada.

1.5. Partícula Esférica de PT y Configuración de Dominios

En este trabajo se plantea un modelo teórico que pretende predecir los efectos de tamaño de partícula esférica de PT, bajo la acción de campos de despolarización y de esfuerzos mecánicos. Ya que la geometría adoptada es de una partícula esférica, es indispensable sustentar esta geometría con evidencias experimentales, que den cuenta de la existencia de esta geometría para granos o partículas de PT.

1.5.1. Partícula Esférica de PT

Se han recopilado algunas referencias acerca de la existencia de la geometría de granos esféricos o partículas esféricas de PT. Roy. A. C. et al.[36] han sintetizado nano partículas de PT por reacción en estado sólido a $700^{\circ}C$, mediante la reacción:



Las partículas fueron observadas como agregados, con tamaños en el rango de 35 a 45 nm. Como se puede visualizar en la figura 1.30, aparecen nano partículas de PT no exactamente de forma esférica, pero que tienden a una forma redonda que podría tomarse en una primera aproximación como esféricas.

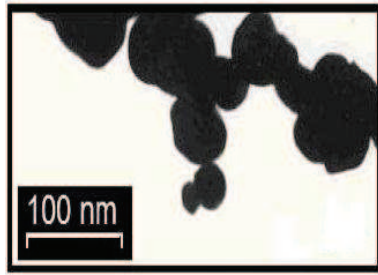


Figura 1.30: Nano partículas de PT en el rango de 35 a 45 nm.[36]

Roelofs.A. et al.[32] han procesado granos simples de PT por sobre 15 nm de diámetro mediante deposición química. La figura 1.31 presenta el espesor en función del diámetro de los granos simples de PT procesados por Roelofs.A. et al.[32]; no se puede hablar de granos esféricos, sino más bien que están en contacto con otros granos del material o del sustrato, de modo que su forma esférica puede verse tensionada y deformada gracias a tensiones y compresiones internas al cristal.

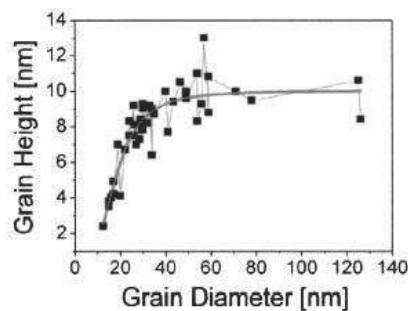


Figura 1.31: Espesor del grano de PT en función del diámetro de grano.[32]

En la figura 1.32, existe la posibilidad de encontrar granos con morfología aproximadamente esférica. La figura corresponde a nano granos de PT depositados sobre sustrato de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$. [32]

Wongmaneerung.R. et al.[37] han perfeccionado una técnica de síntesis de granos de PT. En la figura 1.33 se pueden visualizar micro partículas de PT, que no tienen la forma esférica perfecta, pero que aproximadamente se puede decir que tienen simetría esférica.

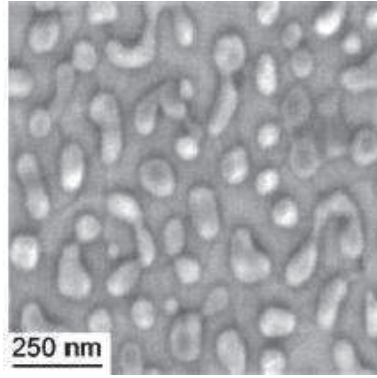


Figura 1.32: Imagen microscópica nano granos de PT depositados sobre sustrato de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$. [32]

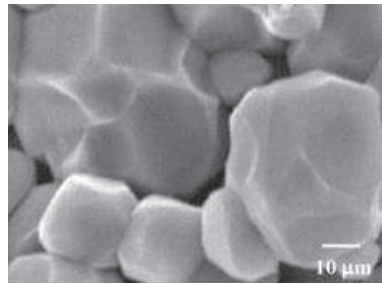


Figura 1.33: Imagen microscópica de compuestos cerámicos de PT. [37]

Sittiketkorn. P. et al. [39] han preparado exitosamente polvo de PT por la técnica de combustión. Las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 1.34 se pueden apreciar las partículas de PT de diversas formas, de las cuales a gran porcentaje se le podría aproximar a una forma esférica.

En la referencia [40] se reporta el procesamiento mediante la tecnología *bottom up* de nano estructuras ferroeléctricas de $PbTiO_3$ sobre sustratos, para el uso en memorias no volátiles. En la figura 1.35 se observa que las nano estructuras son muy próximas a una geometría esférica. En la misma referencia [40] se afirma que el borde de las nanoestructuras encontradas es redondeado, casi semiesférico.

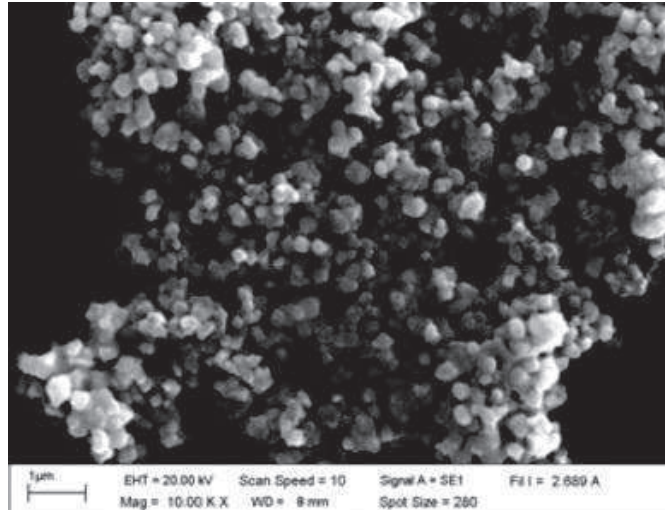


Figura 1.34: Morfología obtenida del polvo de PT calcinado a 600°C.[39]

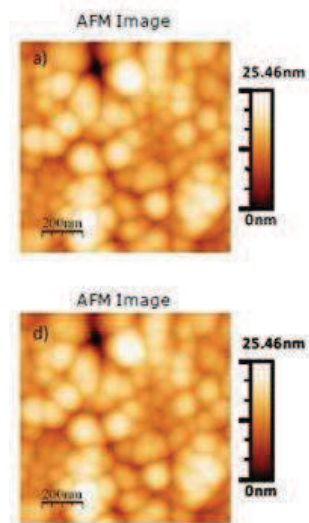


Figura 1.35: Topografía de película ultrafina de PT.[40]

En la figura 1.36 se observa la sección transversal de las nano estructuras de la referencia [40], en la que se visualiza la morfología redondeada de las nanoestructuras. Se observa la existencia de la geometría esférica de partículas de PT, con tamaños en el rango de 8 a 20 nm.

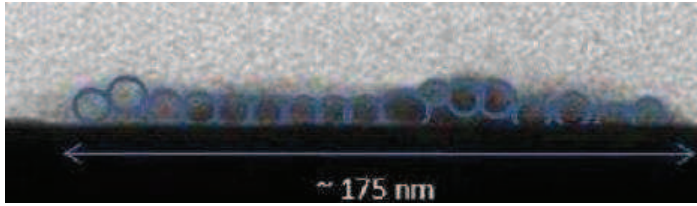


Figura 1.36: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de la sección transversal de nanoestructuras de PT aisladas.[40]

Las evidencias experimentales presentadas en esta subsección permiten asumir la existencia de la morfología esférica en una partícula o grano de PT, a nano escala.

1.5.2. Configuración de Dominios

Es necesario también revisar la estructura de dominios ferroeléctricos en estas nanoestructuras para obtener una idea de su configuración, y así poder diseñar un modelo para el estudio del efecto de tamaño en estas nanoestructuras.

Cómo se anotó en el capítulo uno, cualquier ferroeléctrico a una temperatura por debajo de la temperatura de transición ferroeléctrica está conformado de pequeñas regiones volumétricas, en las cuales existe un alineamiento de todos los dipolos eléctricos. A estas regiones se las denomina dominios ferroeléctricos, ver figura 1.37. Los dominios adyacentes están separados por fronteras o paredes de dominio, en las cuales la dirección de la polarización cambia gradualmente.[8] Ver figura 1.38.

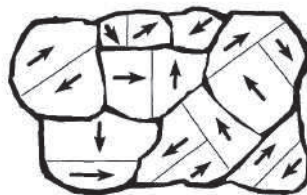


Figura 1.37: Esquema bidimensional de dominios ferroeléctricos en el interior de los granos de una cerámica.[67]

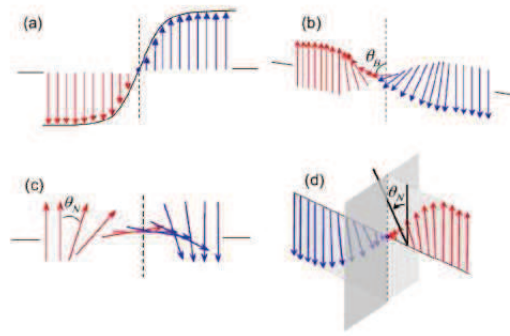


Figura 1.38: Esquema de diferentes tipos de pared de dominio: (a) Pared de Ising, (b) pared de Bloch, (c) pared de Néel, (d) pared mezclada Ising-Néel.[70]

Después de enfriar el material por debajo de la temperatura de transición, el cristal ferroeléctrico usualmente adopta una muy compleja configuración de regiones con diferentes orientaciones de polarización espontánea. Estas regiones se forman para reducir los campos de despolarización no compensados en la superficie, relajando la deformación elástica y reduciendo la energía libre del cristal.[30]

Para entender un campo de despolarización, considérese un material dieléctrico bajo la influencia de un campo eléctrico externo \vec{E}_0 . Este campo produce una densidad de carga superficial sobre el contorno del cuerpo, estableciéndose densidades de cargas positivas y negativas separadas, como se observa en la figura 1.39. Esto crea un campo denominado de despolarización \vec{E}_1 , ya que se opone al campo eléctrico externo \vec{E}_0 y a la polarización \vec{P} del material.[9],[55]

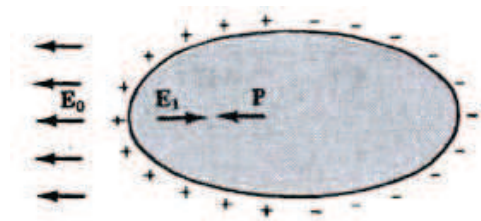


Figura 1.39: Un dieléctrico bajo la presencia de un campo externo \vec{E}_0 . El campo de despolarización \vec{E}_1 es opuesto a \vec{P} . Se indican las densidades superficiales de carga eléctrica.[9]

El campo de despolarización ha sido identificado como el responsable de una sustancial reducción de la polarización espontánea perpendicular a la superficie de películas delgadas, e incluso a la total supresión de la ferroelectricidad bajo un grosor crítico.[30]

De otro lado, usualmente en un material ferroeléctrico los dominios que lo componen están separados por paredes de dominio llamadas de 180° y de 90° . Las primeras se llaman así debido a que la pared separa a polarizaciones totalmente opuestas en sentido, y las segundas se llaman así debido a que las polarizaciones separadas forman un ángulo de 90° entre ellas.

Se ha visto que la configuración de dominios ferroeléctricos se presenta más simple con la reducción del tamaño de grano. Para granos de 40 a 50 nm se han encontrado únicamente 2 dominios, pero si el grano se reduce por debajo de los 40 nm, se ha encontrado un único dominio. Como también que, para películas densas de PT, los granos dentro del material poseen dominios de pared de 90° , mientras que se poseen únicamente dominios de pared de 180° en granos separados.[32]

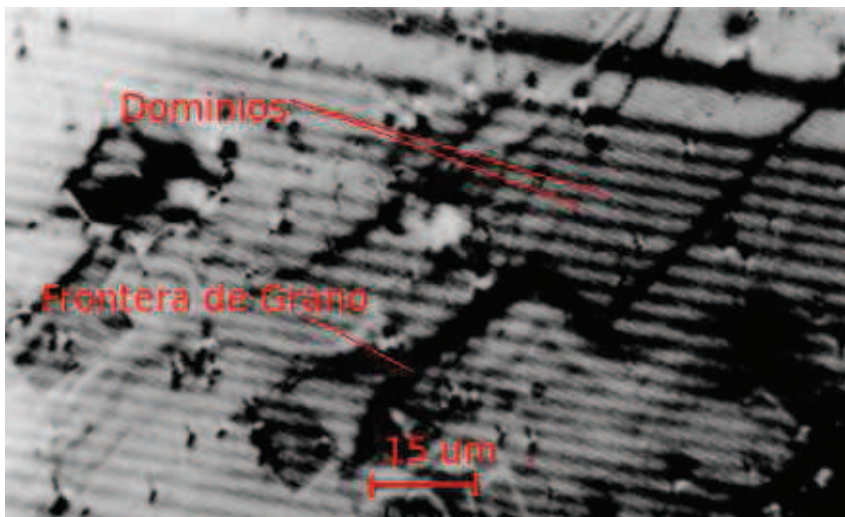


Figura 1.40: Patrón de dominios ferroeléctricos observados en un cristal de PT con luz polarizada.[43]

Ganesa. S. et al.[43] han procesado cristales de PT de dimensiones de $2 \times 1.2 \times 0.3 \text{ cm}$, en los cuales con microscopio de luz polarizada se han observado dominios de 180° . Ver figura 1.40. Ren. S. B. et al.[45] han estudiado la dependencia con el tamaño de la estructura de dominios ferroeléctricos en una única película delgada de PT, compuesta de granos de 60-1000 nm, con microscopía electrónica de transmisión. Ver figura 1.41. Las figuras 1.40 y 1.41 proveen una idea de la configuración de dominios del material PT, en las cuales aparecen paredes de dominio de 180° y 90° .

Moon. J. et al.[42] afirman que el tamaño de los dominios ferroeléctricos varía en relación con el tamaño de grano. Esto está asociado con el balance entre la energía de esfuerzos mecánicos, la energía de despolarización eléctrica y la energía de pared de dominio. En el caso de partícula libre, las tensiones externas están ausentes; la contribución dominante para controlar la formación de dominios deben ser solamente la energía de despolarización y la de pared de dominio. En el caso de una partícula de monodominio, la energía de despolarización puede ser compensada por la carga de superficie.

Además, Moon. J. et al.[42] mencionan que existen paredes de dominio de 180° en el PT, en la dirección $[100]$. Estas direcciones coinciden con el ejemplo mencionado en la referencia [30], y se menciona la existencia de paredes de dominio de 90° en partículas expuestas a esfuerzos externos.[42]

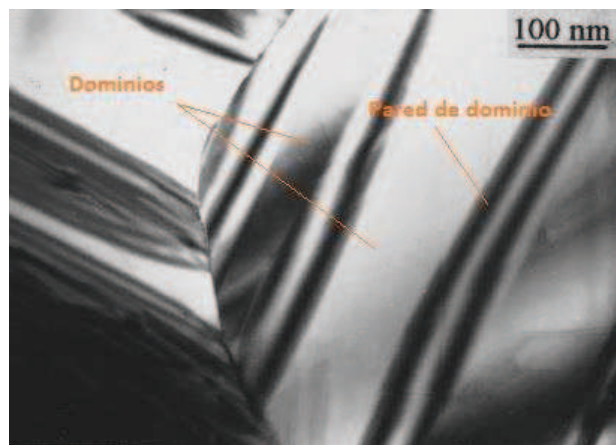


Figura 1.41: Estructura de dominios de granos de 1000 nm; espesor de dominio 70-200 nm.[45]

En las referencias [46] y [47] se estima la energía de pared de dominio de 90° para el PT en $27mJ/m^2$. Para la energía de pared de dominio de 180° han obtenido el valor de $143mJ/m^2$ a $T = 0K$. En la referencia [31] se investiga la estructura atómica de las fronteras de 180° y 90° en el PT, usando el método de primeros principios. Se menciona haber encontrado que ambas clases de pared de dominio son muy angostas, con similar grosor, del orden de una o dos constantes de red; el valor encontrado es de $5 \pm 0.5\text{\AA}$. La energía de pared de dominio de 90° se ha calculado de $35mJ/m^2$, casi 4 veces menor que la energía de la contraparte de 180° , a la que corresponde una energía de $132mJ/m^2$.

Toda la evidencia experimental y los resultados de cálculos de primeros principios en cuanto a la estructura de dominios, paredes de dominio y la morfología de las nano estructuras en el PT, recopilados aquí, permiten considerar para el posterior desarrollo de este trabajo una nano esfera de PT con paredes de dominio de 180° . En particular, los resultados de la referencia [40], además de aportar con la geometría de nano partícula de PT casi esférica, aporta con el resultado de la existencia de paredes de dominio de 180° establecidas por los planos (100).(ver figura 1.36). La referencia [30] coincide con los resultados obtenidos en [40], en cuanto a que las paredes de dominio de 180° están dados por los planos (100).

Capítulo 2

Efecto del Tamaño de Partícula sobre la Ferroelectricidad de una Nanoesfera de Titanato de Plomo: Desarrollo Teórico

A fin de explicar la dependencia que poseen la temperatura de transición ferroeléctrica y la polarización espontánea con respecto al tamaño de partícula ferroeléctrica, la mayoría de estudios consideran dos posibles causas: El campo de despolarización y los esfuerzos mecánicos. En este trabajo se consideran estas dos causas, primero se analiza el efecto de campo de despolarización y luego el efecto de la acción de los esfuerzos mecánicos.

2.1. Efecto del Campo de Despolarización

En cuanto a la acción del campo de despolarización, se propone un modelo en el cual los efectos de tamaño de grano son atribuidos a un campo eléctrico de despolarización \vec{E}_1 generado por la distribución de cargas de despolarización, y a cargas libres que se localizan en la superficie de la partícula ferroeléctrica.

Se realizará a continuación un cálculo de la densidad volumétrica de energía de despolarización del sistema ilustrado en la figura 2.1, correspondiente a un cristal ferroeléctrico con paredes de dominio de 180° . Este cálculo se ha inspirado en un desarrollo

similar registrado en la referencia [23], el cual se ha realizado para cristales de tipo ferromagnético. Al ser los fenómenos ferromagnético y ferroeléctrico cooperativos, mucho de la teoría que da cuenta del carácter cooperativo magnético se ha utilizado en este trabajo para adaptarlo al fenómeno ferroeléctrico.

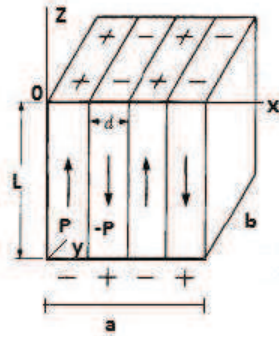


Figura 2.1: Cristal cúbico con dominios de 180°.

El sistema de la figura 2.1 corresponde a un cristal con una superficie en el plano xy , y una superficie paralela a la anterior en $z = L$. Este sistema posee muchos dominios con polarización \vec{P} a lo largo de las direcciones $+z$ y $-z$. Como la polarización se opone al campo de despolarización creado por las cargas en la superficie del cristal, la dirección de la polarización va desde las cargas negativas hacia las positivas. Así, para determinar la densidad superficial de carga de polarización w del sistema ilustrado en la figura 2.1 se enumerarán a los dominios del cristal desde el origen de coordenadas hacia la derecha, de este modo, los dominios impares tienen densidades de carga positiva en la cara superior del cristal, mientras que los pares tienen densidades de carga negativa. Por ejemplo, si sólo se tienen cuatro dominios, la densidad de carga de polarización en la cara superior del cristal es:

$$(2.1) w|_{z=0} = \frac{\text{Carga en la superficie}}{\text{Área}} = \begin{cases} P & \text{para } 0 < x < d \text{ y } 2d < x < 3d \\ -P & \text{para } d < x < 2d \text{ y } 3d < x < 4d \end{cases}$$

Para un cristal con dominios de 180° su densidad superficial de carga w en su cara superior es[23]:

$$(2.2) w|_{z=0} = \begin{cases} P & \text{si } 2md < x < (2m + 1)d, \\ -P & \text{si } (2m + 1)d < x < 2(m + 1)d, \end{cases}$$

donde m es un índice que enumera los dominios, $m = 0, 1, 2, \dots$.

Si se supone una densidad de carga volumétrica nula, la fuente de campo eléctrico se localiza entonces en la superficie del cristal. Así, el potencial eléctrico ψ para todo el cristal debe satisfacer la ecuación de Laplace:

$$(2.3) \quad \nabla^2 \psi(x, z) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0$$

El potencial ψ se ha tomado únicamente en función de las variables x y z , y no de la variable y , ya que se supone una distribución de carga uniforme a lo largo de las superficies, superior o inferior de cada dominio.

Usando el método de separación de variables: $\psi(x, z) = M(x)N(z)$, se tiene que:

$$(2.4) \quad \frac{1}{M(x)} \frac{d^2 M(x)}{dx^2} = -\lambda^2 \quad ; \quad \frac{1}{N(z)} \frac{d^2 N(z)}{dz^2} = \lambda^2$$

cuyas las soluciones son:

$$(2.5) \quad M(x) = Ae^{\pm i\lambda x} \quad N(z) = Ce^{\pm \lambda z}$$

donde A y C son constantes. Las condiciones de frontera son: $M(x = 0) = 0$ y $M(x = d) = 0$, las cuales representan la pared de dominio y la cara del cristal dado por el plano $x = 0$. En la pared de dominio es una zona donde la polarización cambia de sentido completamente (ver figura 1.38), de modo que en esta zona existe un plano donde la polarización es nula, y se puede suponer que la componente E_z del campo de despolarización en ese lugar también es nulo, lo cual se puede atribuir matemáticamente ($\vec{E} = -\nabla\psi$) a un potencial constante o cero, dado que \vec{E} y \vec{P} son nulos, parece razonable admitir el potencial cero. Además, admitiendo condiciones de frontera periódicas ya que es natural pensar que las paredes de dominio tienen la misma naturaleza, se obtiene que:

$$(2.6) \quad M(x) = A \operatorname{sen}(\lambda_j x) \quad ; \quad N(z) = C e^{\pm \lambda_j z} \quad \lambda_j = j \left(\frac{\pi}{d} \right), \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

j aparece de la condición $\operatorname{sen}(\lambda d) = 0$ encontrada al utilizar las condiciones de frontera $M(x = d) = 0$, de modo que la solución de la ecuación (2.3) es:

$$(2.7) \quad \psi(x, z) = \sum_{j=1}^{\infty} A_j \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] e^{\pm j \left(\frac{\pi}{d} \right) z} \quad , j = 1, 2, 3, \dots$$

Ahora dado que el potencial eléctrico creado por la densidad superficial de cargas de polarización w debe tender a cero a una distancia muy lejana de la dirección z (i.e $z \rightarrow +\infty$), entonces la solución positiva del exponencial no es físicamente aceptable, con lo que:

$$(2.8) \quad \psi(x, z) = \sum_{j=1}^{\infty} A_j \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] e^{-j \left(\frac{\pi}{d} \right) z} \quad , j = 1, 2, 3, \dots$$

Para calcular A_j se utilizará la siguiente condición de frontera:

Al existir cargas eléctricas de despolarización en la superficie superior del cristal (de densidad volumétrica de carga de polarización: $\rho = -\operatorname{div} \vec{P}$), se puede aplicar una de las ecuaciones de Maxwell como:

$$(2.9) \quad \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \operatorname{div} \vec{P}$$

Es decir, que el campo de despolarización creado por las cargas de polarización es:

$$(2.10) \quad \vec{E} \Big|_{z=0} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \vec{P}$$

se observa que este campo tiene dirección opuesta a la polarización. Se supone que el campo de despolarización es el mismo en cada dominio del cristal, y similar al correspondiente si sólo se tratara de un monodominio.

Multiplicando la ecuación (2.2) por el factor $\frac{1}{\varepsilon_0}$ se tiene (para $z = 0$):

$$(2.11) \quad \frac{w \Big|_{z=0}}{\varepsilon_0} = \begin{cases} \frac{P}{\varepsilon_0} & \text{si } 2md < x < (2m+1)d, \\ -\frac{P}{\varepsilon_0} & \text{si } (2m+1)d < x < 2(m+1)d \end{cases}$$

Utilizando las ecuaciones (2.11) y (2.8) en la ecuación (2.10) se obtiene que:

$$-\frac{\pi}{d} \sum_{j=1}^{\infty} j A_j \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] = \begin{cases} \frac{P}{\varepsilon_0} & \text{si } 2md < x < (2m+1)d, \\ -\frac{P}{\varepsilon_0} & \text{si } (2m+1)d < x < 2(m+1)d, \end{cases} = Z(x)$$

Para obtener el valor de A_j se realiza el producto escalar:

$$(2.12) \quad \left\langle -\frac{\pi}{d} \sum_{j=1}^{\infty} j A_j \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] \mid \operatorname{sen} \left[k \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] \right\rangle = -\pi j A_j$$

Por otro lado:

$$(2.13) \quad \left\langle Z(x) \mid \operatorname{sen} \left[k \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] \right\rangle = \frac{P}{\varepsilon_0} \left\{ \int_{2md}^{(2m+1)d} \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] dx - \int_{(2m+1)d}^{2(m+1)d} \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] dx \right\}$$

Entonces, se tiene que:

$$(2.14) \quad A_j = -\frac{4Pd}{\varepsilon_0 \pi^2 j^2} \quad , j = 1, 3, 5, \dots$$

para j pares el valor de A_j resulta ser igual a cero para cualquier configuración de dominios de 180° .

Así, el potencial resulta ser:

$$(2.15) \quad \psi(x, z) = -\frac{4Pd}{\varepsilon_0 \pi^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^2} \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] e^{-j \left(\frac{\pi}{d} \right) z} \quad j \text{ impares}$$

, y por lo tanto las componentes del campo eléctrico son

$$(2.16) \quad E_x = -\frac{\partial \psi(x, z)}{\partial x} = \frac{4P}{\varepsilon_0 \pi} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \cos \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] e^{-j \left(\frac{\pi}{d} \right) z} \quad , \text{ con } j \text{ impares}$$

$$(2.17) \quad E_z = -\frac{\partial \psi(x, z)}{\partial z} = -\frac{4P}{\varepsilon_0 \pi} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \operatorname{sen} \left[j \left(\frac{\pi}{d} \right) x \right] e^{-j \left(\frac{\pi}{d} \right) z} \quad , \text{ con } j \text{ impares}$$

Para j grandes los términos de las componentes del campo eléctrico se vuelven más pequeños, ya que tienen el factor $\frac{1}{j}$ y la exponencial con exponente negativo. Entonces, para encontrar el valor del campo eléctrico $E = \sqrt{E_x^2 + E_z^2}$, se tomará en cuenta únicamente el término de mayor peso, es decir, el término con $j = 1$, porque además se elevan al cuadrado cada componente del campo.

Así la energía eléctrica debido al campo eléctrico de despolarización almacenada dentro del cristal de volumen V es igual a:

$$(2.18) \quad W = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \int_V E^2 dV$$

Así, se tiene que:

$$(2.19) \quad \begin{aligned} W &= \frac{8P^2}{\varepsilon_0\pi^2} \int_0^L \int_0^b \int_0^a e^{-\frac{2\pi}{d}z} dx dy dz \\ &= \frac{8P^2}{\varepsilon_0\pi^2} ab \int_0^L e^{-\frac{2\pi}{d}z} dz = \frac{4P^2 d}{\varepsilon_0\pi^3} A \left[1 - e^{-2\pi(\frac{L}{d})}\right] \end{aligned}$$

donde $A = ab$ es el área de la superficie superior o inferior del cristal (ver figura 2.1). Ya que el volumen del cristal es $V = AL$, entonces la densidad volumétrica de energía de despolarización es:

$$(2.20) \quad E_d = \frac{W}{V} = \varepsilon^* P^2 \frac{d}{L} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{L}{d})}\right]$$

donde el parámetro $\varepsilon^* = \frac{4}{\varepsilon_0\pi^3}$.

2.1.1. Carga Espacial

Hasta el momento se ha considerado el sistema dado por la figura 2.1 como un aislante ideal rodeado únicamente por cargas de polarización, cuya energía de despolarización dada por la ecuación (2.20) es una buena aproximación. Pero si se considera un sistema más real, un aislante no ideal, se puede tomar en cuenta la presencia de una capa de cargas espaciales en la superficie del cristal [25].

La capa de cargas espaciales se supone que se presenta en la superficie de los ferroeléctricos sólidos.[83] Las cargas espaciales tienen origen en las fronteras de grano, y en dislocaciones de un cristal iónico. Estas son dependientes de la formación de defectos puntuales (vacantes e intersticios) en cristales iónicos.[85] Incluso con el aumento de la temperatura, los dipolos permanentes dentro de los materiales ferroeléctricos tienden a desordenarse gradualmente debido al movimiento térmico cada vez mayor, y las cargas espaciales atrapadas en diferentes profundidades son liberadas progresivamente. Así, las propiedades físicas de los materiales ferroeléctricos tales como la conductividad eléctrica, y la temperatura de Curie, pueden afectarse debido a que habrá una competencia entre la fase ferroeléctrica y los portadores de carga espaciales.[84],[85], [25]

En este trabajo, como también en la referencia [25], se considera una capa de cargas espaciales de grosor t , de distribución uniforme ubicada en la superficie del cristal, específicamente en la parte superior e inferior del cristal de la figura 2.1.

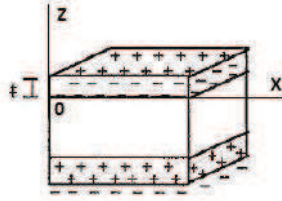


Figura 2.2: Capas de carga espacial de grosor t con una distribución uniforme.[25]

Las cargas espaciales en la superficie se supondrán totalmente balanceadas por las cargas de polarización de signo opuesto (ver figura 2.2), la densidad volumétrica de la carga en la capa debe ser entonces [25]:

$$(2.21) \quad \rho = \frac{-\text{Densidad superficial de carga de polarización}}{t} = \frac{-\sigma_P}{t} = \frac{-P}{t}$$

Ya que: $\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{-P}{\epsilon_0 t}$, y asumiendo que el campo eléctrico correspondiente posee solamente la componente en la dirección z , entonces: $\frac{dE}{dz} = -\frac{P}{\epsilon_0 t}$. Si además, se asume que el campo fuera de la capa es despreciable dada la formación de los dominios de 180° , es decir $E = 0$ fuera de la capa, y que el campo al interior de la capa se opone al campo de despolarización de cada dominio del cristal, entonces:

$$(2.22) \quad \int_{-E}^0 dE = -\frac{P}{\epsilon_0 t} \int_z^t dz$$

por lo cual:

$$(2.23) \quad E = -\frac{P}{\epsilon_0 t}(t - z) \quad \text{para} \quad 0 < z < t$$

Para estimar el efecto de la capa de cargas espaciales en la densidad volumétrica de energía de despolarización, se realizará el cálculo de ésta densidad primero para un monodominio sin capa de cargas libres, y luego para un monodominio con ésta capa.

Así, para el monodominio sin capa de cargas espaciales, la densidad volumétrica energía de despolarización es [25]; utilizando (2.10):

$$(2.24) \quad E_d = - \int_0^P E dP = \frac{P^2}{2\epsilon_0}$$

y para el monodominio con la capa de cargas espaciales, la densidad volumétrica de energía de despolarización es:

$$(2.25) \quad E_d = -2 \int_0^P \int_0^t \frac{P}{\epsilon_0 t} (t - z) dz dP / L = \frac{P^2}{2\epsilon_0} \frac{t}{L}$$

donde el factor 2 toma en cuenta la existencia de las dos capas de cargas libres, una superior y la otra en la parte inferior del cristal. De esta forma, se ha encontrado que la capa de cargas libres en la superficie de un cristal de monodominio de grosor t modifica a la densidad de energía de despolarización en un factor $\frac{t}{L}$. Así, extendiendo la idea para el cristal de multi dominio, la densidad volumétrica de energía de despolarización dada por la ecuación (2.20) se modifica a:

$$(2.26) \quad E_d = \epsilon^* P^2 \frac{t}{L} \frac{d}{L} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{L}{d})} \right]$$

2.1.2. Densidad Volumétrica de Energía para una Esfera Ferroeléctrica con Paredes de Dominio de 180°

Ahora considérese una partícula esférica ferroeléctrica de diámetro D , dividida en varios dominios, cada uno de grosor d , ver figura 2.3, tomando en cuenta que las paredes de dominio en esta geometría vienen dadas por los planos (100), lo que está fundamentado en los resultados experimentales de las referencias [30] y [40].

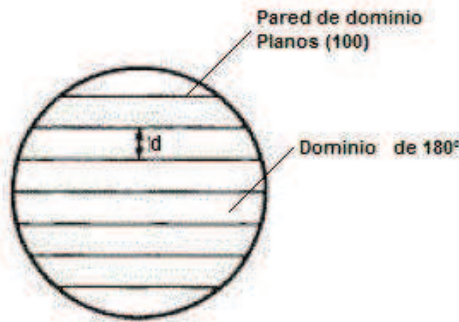


Figura 2.3: Esquema de una nano partícula esférica ferroeléctrica con dominios de 180° , cuyos grosores de dominio son iguales a d (las paredes de dominio son los planos (100) para el PT).

Para obtener la densidad de energía de despolarización para esta geometría esférica, se usará una ruda aproximación ya usada en desarrollos realizados en la referencia [23], para nano esferas magnéticas de dominios de 180° . Esta aproximación consiste usar el resultado dado por la ecuación (2.26), en la cual se reemplaza a la arista L del cristal de la figura 2.1 por el diámetro D de la esfera (es decir, se considera la esfera inscrita en el cristal de la figura 2.1, con el mismo tipo de dominios que en el cristal), así que la densidad volumétrica de energía de despolarización para la esfera ferroeléctrica es:

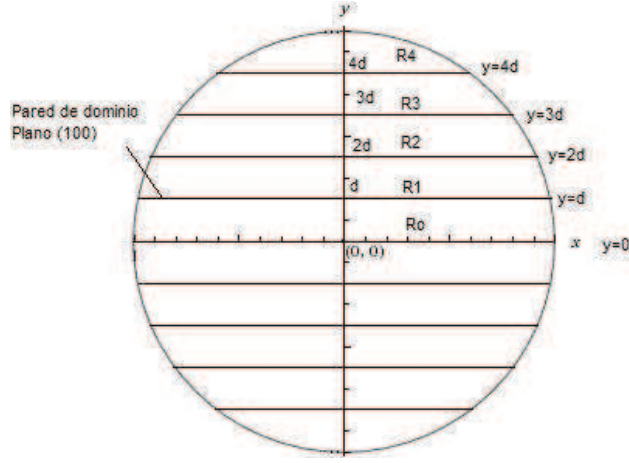
$$(2.27) \quad E_d = \varepsilon^* P^2 \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi\left(\frac{D}{d}\right)} \right]$$

Sea γ la contribución de la energía de pared de dominio de 180° por unidad de superficie, es decir, $\gamma = \frac{\text{Energía de pared de dominio}}{\text{Superficie de la pared de dominio}}$. Entonces, la densidad volumétrica de energía dada por las paredes de dominio puede ser calculada como:

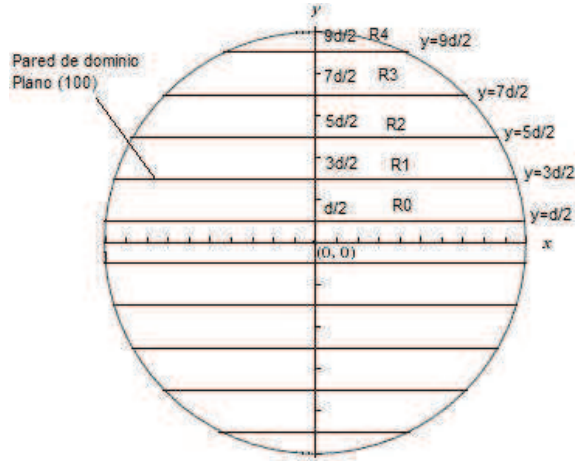
$$(2.28) \quad E_w = \gamma \times (\text{Superficie de todas las paredes de dominio}) \times \frac{1}{V}$$

El área total de la superficie de las paredes de dominio en la esfera, resulta ser la suma de las áreas de los círculos dados por los planos (100), cuyos radios (R_0, R_1, R_2, \dots) se han ilustrado en la figura 2.4.

En la figura 2.4.a se ilustra la configuración de dominios para un número n par de dominios, mientras en la figura 2.4.b para un número de dominios n impar. Para la configuración de dominios de n par, el área de las paredes de dominio es igual a la suma de las áreas de los círculos con radios $R_0 = R, R_1, R_2, \dots, R_{\frac{n}{2}-1}$ donde R es el radio de la esfera. Se deben conocer los valores concretos de estos radios, para ello se ha ubicado un sistema de referencia rectangular $x - y$ con el origen en el centro de la esfera. Como la ecuación que describe la circunferencia de centro en el origen y radio R es igual a $x^2 + y^2 = R^2$, y las rectas que la intersecan tienen por ecuaciones $y = 0, y = d, y = 3d, \dots, y = \left(\frac{n}{2} - 1\right)d$, se tiene que los valores de los radios de los círculos son: $R_0 = R, R_1 = \sqrt{R^2 - d^2}, R_2 = \sqrt{R^2 - (2d)^2}, \dots, R_{\frac{n}{2}-1} = \sqrt{R^2 - \left[\left(\frac{n}{2} - 1\right)d\right]^2}$.



(a)



(b)

Figura 2.4: Ilustración de la configuración de dominios de 180° en la esfera de PT, para un número de dominios: (a) n par, (b) n impar.

Así, el área total de las paredes de dominio es:

$$\begin{aligned}
 A_n &= \pi R^2 + 2 \left(\pi R_1^2 + \pi R_2^2 + \cdots + \pi R_{\frac{n}{2}-1}^2 \right) \\
 &= \pi R^2 + 2\pi \left[(R^2 - d^2) + (R^2 - [2d]^2) + \cdots + \left(R^2 - \left[\left(\frac{n}{2} - 1 \right) d \right]^2 \right) \right] \\
 (2.29) \quad &= \pi R^2 + 2\pi \left[R^2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} i - d^2 \sum_{i=0}^{\frac{n}{2}-1} i^2 \right] \\
 &= \pi R^2 + 2\pi \left[\frac{1}{4} n \left(\frac{n}{2} - 1 \right) R^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{n}{2} - 1 \right) \left(\frac{n}{2} \right) \left(2 \left(\frac{n}{2} - 1 \right) + 1 \right) d^2 \right]
 \end{aligned}$$

donde se han usado las sumas notables $\sum_{k=0}^m k = \frac{1}{2}m(m+1)$ y $\sum_{k=0}^m k^2 = \frac{1}{6}m(m+1)(2m+1)$, de lo cual simplificando se obtiene:

$$(2.30) \quad A_n = \frac{\pi}{16}(n^2 - 2n + 4)D^2 - \frac{\pi}{12}n(n-1)(n-2)d^2, \quad n = 2, 4, \dots$$

donde $D = 2R$ es el diámetro de la esfera.

De la realización de un análisis similar, para un número de dominios n impar se obtiene que:

$$(2.31) \quad A_n = \frac{\pi}{4}(n-1)D^2 - \frac{\pi}{12}n(n-1)(n-2)d^2, \quad n = 3, 5, \dots$$

Usando la ecuación (2.28) se obtiene que (con $V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi(\frac{D}{2})^3$):

$$E_w = \frac{3\gamma}{D^3} \times \left[\begin{array}{ll} \frac{1}{8}(n^2 - 2n + 4)D^2 - \frac{1}{6}n(n-1)(n-2)d^2 & \text{para } n = 2, 4, \dots \\ \frac{1}{2}(n-1)D^2 - \frac{1}{6}n(n-1)(n-2)d^2 & \text{para } n = 3, 5, \dots \end{array} \right]$$

, y usando la relación $n = \frac{D}{d}$ se obtiene que la densidad de energía de pared de dominio en la esfera es:

$$(2.32) \quad E_w = \frac{3\gamma}{D} \times \left[\begin{array}{ll} -\frac{1}{24}\frac{D^2}{d^2} + \frac{1}{4}\frac{D}{d} + \frac{1}{6} & \text{para } n = 2, 4, \dots \\ -\frac{1}{6}\frac{D^2}{d^2} + \frac{D}{d} - \frac{5}{6} & \text{para } n = 3, 5, \dots \end{array} \right]$$

De este modo, la densidad de energía libre con los efectos de los campos de despolarización y las paredes de dominio en la esfera ferroeléctrica es:

$$(2.33) \quad F(P, d, D) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\sigma P^6 + \varepsilon^* P^2 \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] + \frac{3\gamma}{D} \times \left[\begin{array}{ll} -\frac{1}{24}\frac{D^2}{d^2} + \frac{1}{4}\frac{D}{d} + \frac{1}{6} & \text{para } n = 2, 4, \dots \\ -\frac{1}{6}\frac{D^2}{d^2} + \frac{D}{d} - \frac{5}{6} & \text{para } n = 3, 5, \dots \end{array} \right]$$

de donde se observa que a la densidad de energía libre dada por la teoría de Landau se le han añadido dos términos. Estos términos en este modelo son los que permiten estudiar los efectos de los campos de despolarización en la nano esfera ferroeléctrica.

La polarización espontánea que presenta la esfera ferroeléctrica se la obtiene de la condición de minimización $\frac{\partial F(P,d,D)}{\partial P} = 0$, así se llega a:

$$(2.34) \quad P = 0 \quad \text{ó} \quad P = \pm \left[\frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \right]}}{2\zeta} \right]^{1/2}$$

Se ha obtenido la polarización espontánea para la fase paraeléctrica ($P = 0$) y la polarización espontánea para la fase ferroeléctrica ($P \neq 0$) de la esfera ferroeléctrica. El signo positivo y negativo externo en la ecuación (2.34) se refiere a la dirección de la polarización.

La polarización espontánea dada por la ecuación (2.34) debe admitir valores reales, de este modo es indispensable que:

$$(2.35) \quad \begin{aligned} & \beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \right] \geq 0 \quad \text{y} \\ & \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \right]}}{2\zeta} \geq 0 \end{aligned}$$

De la primera condición de la ecuación (2.35), se tiene que la temperatura cumple con:

$$(2.36) \quad T \leq T_{0\infty} + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\zeta} - 2\frac{\varepsilon^*}{\alpha_0} \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right]$$

De la segunda condición de la ecuación (2.35) se distinguen dos casos:

Considerando el signo positivo por delante de la raíz cuadrada

En este caso se tiene que la temperatura debería obedecer la condición (2.36) únicamente pues $-\beta > 0$ (ya que para el PT $\beta < 0$):

$$(2.37) \quad T \leq T' = T_{0\infty} + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\zeta} - 2\frac{\varepsilon^*}{\alpha_0} \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right]$$

Considerando el signo negativo por delante de la raíz cuadrada

En este caso se tiene que la temperatura debería obedecer la condición:

$$(2.38) \quad T'' = T_{0\infty} - 2\frac{\varepsilon^*}{\alpha_0} \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \leq T \leq T_{0\infty} + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\zeta} - 2\frac{\varepsilon^*}{\alpha_0} \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right]$$

Dada la observación de resultados experimentales en cuanto a la transición del PT en la subsección 1.4.3 resulta que se debe tomar en cuenta únicamente el caso del signo positivo por delante de la raíz cuadrada interna de la ecuación (2.34), ya que este admite un comportamiento de la polarización espontánea con un valor específico a temperaturas cercanas a los $0K$, y luego decrece mientras la temperatura aumenta. Mientras que la solución que da la condición (2.38) es: $P(T = T'') = 0 \leq P \leq P(T = T') = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}}$, es decir, admitiría un incremento de la polarización con la elevación de temperatura, esto experimentalmente no se ha observado. De este modo, se tiene que efectivamente la temperatura debe seguir la condición dada por la ecuación (2.37). De lo cual, la solución que se toma cuenta en la ecuación (2.34) es la correspondiente al signo positivo por delante de la raíz cuadrada interna de la misma ecuación, de modo que:

$$(2.39) \quad P = \pm \left[\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \right]}}{2\zeta} \right]^{1/2}$$

Analizando la ecuación (2.39) se tiene que la polarización espontánea dada por esta ecuación no puede ser cero ya que $-\beta > 0$ (debido a que se analiza una transición discontinua: $\beta < 0$) y $\sqrt{\beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \right]} > 0$, es decir que, $-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] \right]} > 0$. Por otro lado, el rango de valores que puede tomar la polarización espontánea dada por la ecuación (2.39) es:

$$(2.40) \quad P(T = T') = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}} \leq P < P(T = 0)$$

De lo que se puede interpretar que la polarización espontánea del sistema experimenta un descenso desde un valor correspondiente a las inmediaciones donde $T = 0K$ hasta un valor de $P(T = T') = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}}$. Para temperaturas superiores a $T = T'$ la ecuación (2.39) da soluciones de polarización espontánea no reales, es decir, complejas, de lo que físicamente se puede pensar que para estas temperaturas superiores ya la fase paraeléctrica se ha alcanzado.

Dado el efecto del campo de despolarización, es concebible que la esfera ferroeléctrica sufra una modificación en la temperatura de transición ferroeléctrica de volumen. Así, la temperatura de transición en la esfera ferroeléctrica debe ser aquella en la que

para valores superiores a la misma la polarización espontánea matemáticamente se hace compleja, lo cual físicamente puede atribuirse a que la fase polar de la esfera ha desaparecido, es decir:

$$(2.41) \quad T_C = T_{0\infty} + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\zeta} - \frac{2\varepsilon^* td}{\alpha_0 D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right]$$

De esta última relación se observa que la reducción en tamaño de la nano esfera ferroeléctrica provoca una reducción en el valor de la temperatura de transición ferroeléctrica. También, se observa que el aumento en el valor de la capa de cargas libres en la superficie de la nano esfera provoca una reducción en la temperatura de transición ferroeléctrica, y por tanto juega un papel importante en el comportamiento ferroeléctrico de la nano esfera.

2.2. Efecto del Campo de Despolarización y de los Esfuerzos Mecánicos

En este trabajo se añade al efecto del campo de despolarización aquel de los esfuerzos mecánicos sobre la estructura esférica de PT.

Es concebible que los esfuerzos pueden desarrollarse en una muestra cerámica, ya que los granos no pueden expandirse libremente cuando la cerámica pasa desde la fase no polar a una fase polar, y tales esfuerzos pueden afectar el comportamiento dieléctrico. Por ejemplo, es bien conocido que la temperatura de transición ferroeléctrica del $BaTiO_3$ decrece con el incremento de la presión [25]; y en el capítulo 1 se mencionaron casos similares.[26]

Aquí se considera una esfera ferroeléctrica que, además de estar bajo los efectos de los campos de despolarización, también se encuentra bajo la acción de esfuerzos mecánicos generados en la transición desde la fase ferroeléctrica tetragonal a la paraeléctrica cúbica. L. Liang et al.[27] dan cuenta de la condición de presión hidrostática para la transición de fases, es decir, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_c$ y $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$, que se aplica de manera acertada a la geometría esférica de la nano partícula concebida en este trabajo, es decir que para esta geometría el análisis se facilita, ya que los esfuerzos de cizalladura

resultan ser efectivamente nulos.

Debido a que la fase ferroeléctrica del PT es de tipo tetragonal, entonces la polarización está determinada únicamente por su componente P_3 [26]: $P = (0, 0, P_3)$, es decir, $P = P_3$. Si se aplican las condiciones para los esfuerzos mecánicos de tipo hidrostático en la relación (1.33), entonces se obtiene que la densidad de energía libre para la fase tetragonal en las inmediaciones de la transición es:

$$(2.42) \quad F_\sigma = F - \frac{3}{2}(s_{11} + s_{12})\sigma^2 - (Q_{11} + 2Q_{12})\sigma P^2$$

El segundo término de (2.42) se refiere a la densidad de energía netamente elástica, y el tercer término a la densidad de energía dada por la electrostricción. Ya que también se toman en cuenta los efectos de los campos de despolarización, la densidad de energía libre de la esfera es en este caso la siguiente:

$$(2.43) \quad F(P, d, D, \sigma) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\zeta P^6 \\ + \varepsilon^* P^2 \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] + \frac{3\gamma}{D} \times \begin{bmatrix} -\frac{1}{24} \frac{D^2}{d^2} + \frac{1}{4} \frac{D}{d} + \frac{1}{6} & \text{para } n = 2, 4, \dots \\ -\frac{1}{6} \frac{D^2}{d^2} + \frac{D}{d} - \frac{5}{6} & \text{para } n = 3, 5, \dots \end{bmatrix} \\ - \frac{3}{2}(s_{11} + s_{12})\sigma^2 - (Q_{11} + 2Q_{12})\sigma P^2$$

La polarización espontánea que presenta la esfera ferroeléctrica se la obtiene de la condición de minimización $\frac{\partial F(P, d, D, \sigma)}{\partial P} = 0$, obteniéndose:

$$(2.44) \quad P = \pm \left[\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\zeta \left[\alpha_0(T - T_{0\infty}) + 2\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] - 2(Q_{11} + 2Q_{12})\sigma \right]}}{2\zeta} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \text{ó } P = 0$$

Se ha obtenido la polarización para la fase ferroeléctrica ($P \neq 0$) y la polarización de la fase paraeléctrica ($P = 0$) de la esfera de PT. El signo positivo y negativo externo de la ecuación (2.44) se refiere a la dirección de la polarización.

Analizando la ecuación (2.44) de manera similar a como se lo hizo con la ecuación (2.34) en la sección anterior, la polarización espontánea resulta ser una cantidad real siempre y cuando:

$$(2.45) \quad T \leq T_{0\infty} + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\zeta} - \frac{2}{\alpha_0} \left[\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] - (Q_{11} + 2Q_{12})\sigma \right]$$

De lo que se puede interpretar que la polarización espontánea del sistema experimenta un descenso desde un valor correspondiente a las inmediaciones donde $T = 0K$ hasta un valor de $P(T = T_C) = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}}$. Para temperaturas superiores a $T = T_C$ la ecuación (2.45) da soluciones de polarización espontánea no reales, es decir, complejas, de lo que físicamente se puede pensar que para estas temperaturas superiores ya la fase paraeléctrica se ha alcanzado.

Bajo el mismo análisis realizado en la anterior sección se obtiene que la temperatura de transición de la esfera es:

$$(2.46) \quad T_C = T_{0\infty} + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\zeta} - \frac{2}{\alpha_0} \left[\varepsilon^* \frac{td}{D^2} \left[1 - e^{-2\pi(\frac{D}{d})} \right] - (Q_{11} + 2Q_{12})\sigma \right]$$

Se ha obtenido un resultado parecido a la ecuación (2.41), con la salvedad de que se tiene un término que contiene el esfuerzo σ . Ya que $(Q_{11} + 2Q_{12})$ es positivo para el PT ($Q_{11} = 0.089m^4/C^2$, $Q_{12} = -0.026m^4/C^2$ [2]), se observa que para un esfuerzo de tipo compresivo ($\sigma < 0$) provoca una reducción del valor de la temperatura de transición. Al contrario, un esfuerzo de tensión ($\sigma > 0$) provoca un aumento en el valor de la temperatura de transición de la esfera ferroeléctrica.

2.3. Análisis del Carácter de la Transición de Fase

Sani.A. et al.[59] afirman que bajo presión la temperatura de transición de las perovskitas ferroeléctricas decrece. En el caso específico del PT la transición de fase pierde su carácter de transición de primer orden y gradualmente se transforma a una transición de segundo orden.[59] De hecho, también se menciona que ha sido probado experimentalmente por dispersión Ramman que se da una transición de fase de segundo orden ferroeléctrica-paraeléctrica a la presión de $12.1GPa$.[59]

El trabajo antes mencionado [59], da cuenta que en el cuerpo masivo de PT el cambio de orden de transición de ferroeléctrica-paraeléctrica es posible bajo la acción de presiones mecánicas. Esto motiva en este trabajo a analizar si, en el caso de la nano esfera de PT, este cambio de orden de transición es posible o no. Para lo cual se analiza el coeficiente β que aparece en la densidad de energía libre de Gibbs, dada por la teoría de Landau y modificada en este trabajo.

Observando la energía libre total que se ha obtenido aquí para la esfera de PT (ecuación (2.43)), el coeficiente del término de P^4 es el coeficiente dado por la teoría de Landau β , el cual es negativo para el PT [2], de este modo el carácter de la transición de la nano esfera es discontinua.

Shih W.Y. et al.[26] han propuesto que los esfuerzos sobre un grano que resultan en la transición ferroeléctrica, se los puede estimar de la siguiente manera:

$$(2.47) \quad \sigma_c = -\frac{n^2 \delta a}{N^2 a} E, \quad \sigma_s = \frac{n \delta a}{N a} E$$

donde los subíndices c y s se refieren a los esfuerzos de compresión y cizalladura, respectivamente, N es el número de celdas unitarias a lo largo de todo el radio del grano, n el número de celdas unitarias en la capa contraída. Es claro que dado la acción de los esfuerzos mecánicos el grano debe deformarse, de modo que la deformación en el radio es a lo que se refiere como capa contraída, ver figura 2.5. E es el módulo de Young del material, a es la constante de red, y δa es la cambio de la constante de red bajo la compresión.

A los números N y n , se los puede estimar como:

$$(2.48) \quad N = \frac{\text{radio del grano}}{\text{constante de red}} = \frac{R}{a} \quad n = \frac{\text{grosor de la capa contraída}}{\text{longitud de una constante de red contraída}} = \frac{\tau}{a - \delta a}$$

de lo cual:

$$(2.49) \quad \sigma_c = -\frac{\tau^2 a \delta a}{R^2 (a - \delta a)^2} E, \quad \sigma_s = \frac{\tau \delta a}{R (a - \delta a)} E$$

En la referencia [26] se considera la imperfección en la forma del grano con un cierto factor de corrección, pero en este trabajo no se lo considera, ya que se asume que la nano esfera de PT sigue siendo esférica bajo la influencia de esfuerzos mecánicos de

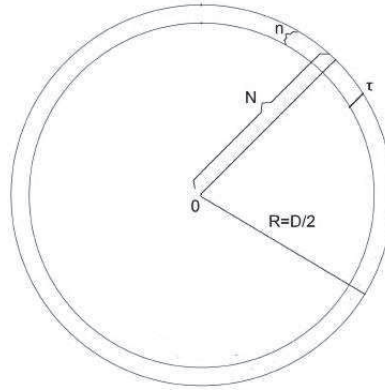


Figura 2.5: Ilustración de la capa contraída en la nano esfera ferroeléctrica bajo la acción de esfuerzos mecánicos.

tipo hidrostático, es decir, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_c$ y $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = \sigma_s = 0$.

En la referencia [27] se afirma que cuando ocurre la transición ferroeléctrica del PT, se produce un cambio en la posición del ión Ti , lo cual causa una deformación de la red y la correspondiente deformación espontánea en el PT. Además, que cuando las aristas de la celda están a lo largo de la dirección pseudocúbica, las deformaciones en la fase tetragonal pueden expresarse por [27], [74]:

$$(2.50) \quad e_{11}^0 = e_{22}^0 = Q_{12}P^2; \quad e_{33}^0 = Q_{11}P^2; \quad e_{12}^0 = e_{13}^0 = e_{23}^0 = 0$$

donde el superíndice 0 indica que se tratan de deformaciones espontáneas. De esto se tiene que para las deformaciones mecánicas en la transición ferroeléctrica dentro de la celda unitaria del PT, se pueden determinar las constantes de red para la fase ferroeléctrica tetragonal, tomando en cuenta la deformación lineal que sufren en la transición ferroeléctrica [27]:

$$(2.51) \quad a = a_0(1 + e_{11}^0) = a_0(1 + e_{22}^0) \quad ; \quad c = a_0(1 + e_{33}^0)$$

donde a_0 es la constante de red pseudocúbica. Así, la variación δa resulta:

$$(2.52) \quad \delta a = a_0(1 + e_{11}^0) - a_0 = a_0 e_{11}^0$$

entonces, usando las ecuaciones (2.52), (2.51) y (2.50) en la ecuación (2.49), se obtiene el esfuerzo mecánico de compresión que se genera en la transición ferroeléctrica-paraeléctrica en la esfera de PT

$$(2.53) \quad \sigma_c = -4(Q_{12}P^2 + Q_{12}^2P^4)\frac{\tau^2}{D^2}E$$

Se observa en (2.53) que esta estimación del esfuerzo depende explícitamente de los términos de P^2 y P^4 , de modo que si se lo introduce en la densidad volumétrica de energía libre de la partícula esférica dada por la ecuación (2.43) modificaría el coeficiente total β , y así tal vez exista la posibilidad de cambiar su signo, es decir, cambiar el orden de la transición ferroeléctrica. Reemplazando la ecuación (2.53) en la ecuación (2.43), los términos con la potencia cuarta de la polarización son:

$$(2.54) \quad \frac{1}{4}\beta P^4 - 24(s_{11} + s_{12})Q_{12}^2\frac{\tau^4}{D^4}E^2P^4 + 4Q_{12}(Q_{11} + 2Q_{12})\frac{\tau^2}{D^2}EP^4$$

Si se considera que el sistema de la nano esfera de PT es un nuevo sistema ferroeléctrico bajo la acción de esfuerzos mecánicos que ha modificado su comportamiento, entonces este nuevo sistema ferroeléctrico tiene un coeficiente β' , tal que:

$$(2.55) \quad \frac{1}{4}\beta' = \frac{1}{4}\beta - 24(s_{11} + s_{12})Q_{12}^2\frac{\tau^4}{D^4}E^2 + 4Q_{12}(Q_{11} + 2Q_{12})\frac{\tau^2}{D^2}E$$

es decir

$$(2.56) \quad \beta' = \beta - 96(s_{11} + s_{12})Q_{12}^2\frac{\tau^4}{D^4}E^2 + 16Q_{12}(Q_{11} + 2Q_{12})\frac{\tau^2}{D^2}E$$

El signo de β' y la naturaleza del mismo se analizará en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Para realizar el cálculo de tipo termodinámico sobre la transición de fase del PT es necesario el uso de las cantidades que se presentan en la tabla 3.1. El símbolo ∞ se refiere al valor de los parámetros correspondientes al de cuerpo macroscópico.

Tabla 3.1: Parámetros Termodinámicos del *PT*.

Parámetro	Cantidad	Referencia
$T_{C\infty}(K)$	765.4	[33]
$T_{0\infty}(K)$	752	[2]
$P_{\infty}(Cm^{-2})$ a $T = 298K$	0.75	[33]
$\alpha(10^5 C^{-2} m^2 N)$	7.6	[2]
$\beta(10^8 C^{-4} m^6 N)$	-2.92	[2]
$\zeta(10^9 C^{-6} m^{10} N)$	1.56	[2]
$Q_{11}(C^{-2} m^4)$	0.089	[2]
$Q_{12}(C^{-2} m^4)$	-0.026	[2]
$s_{11}(C^{-12} m^2 N^{-1})$	-2.5	[2]
$s_{12}(C^{-12} m^2 N^{-1})$	9.0	[2]
$\varepsilon_0 C(10^{-6} Km^{-1} F)$	1.3, 1.5	[33],[35]

Primero hay que destacar que la nano esfera se la modela como una nano esfera rodeada por una capa de cargas espaciales en su superficie que crea un campo que se superpone al de despolarización, el cual genera un rompimiento interno en dominios de paredes de 180° . Se ha partido de una nano esfera libre de esfuerzos mecánicos. Luego se considera que el material de sus alrededores podría ejercer esfuerzos mecánicos sobre

ella, estos esfuerzos se asumen de tipo normal a la superficie y no de cizalladura, por cuanto la geometría esférica admite únicamente esfuerzos de tipo hidrostático.

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos en el capítulo 2, comparándolos con la información bibliográfica correspondiente. De aquí en adelante debe recordarse que para obtener todos los resultados cuantitativos se hace uso de la tabla 3.1.

3.1. Campo eléctrico de despolarización en el interior del cristal

Un resultado importante del modelo que se ha desarrollado en este trabajo constituye la configuración del campo eléctrico en el interior del cristal ferroeléctrico. La configuración del campo eléctrico que se muestra a continuación se refiere al cristal de la figura 2.1, ésta configuración nos da una idea del comportamiento del campo eléctrico en el interior del cristal. Cabe mencionar que la configuración del campo de despolarización en el interior de la nano esfera de PT en este trabajo no se ha realizado, ya que se realizó una cruda aproximación de la energía de despolarización para la nano esfera de PT a partir de la energía de despolarización del cristal de la figura 2.1. Se esperaría que el comportamiento del campo eléctrico en interior del cristal 2.1, es una buena aproximación cualitativa para el campo que se tendría en el interior de la nano esfera de PT.

Las componentes del campo eléctrico de despolarización dentro del cristal son:

$$(3.1) \quad E_x = \frac{4P}{\varepsilon_0\pi} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \cos\left[j\left(\frac{\pi}{d}\right)x\right] e^{-j\left(\frac{\pi}{d}\right)z} \quad , \text{ con } j \text{ impares}$$

$$(3.2) \quad E_z = -\frac{4P}{\varepsilon_0\pi} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \text{sen}\left[j\left(\frac{\pi}{d}\right)x\right] e^{-j\left(\frac{\pi}{d}\right)z} \quad , \text{ con } j \text{ impares}$$

Este campo, al ser de despolarización, debe ser opuesto a la polarización espontánea del cristal.

Para un cristal cúbico de lado $L = 20nm$ de PT con una configuración de dominios de $n = 3$, cuya polarización espontánea media en cada dominio de 180° sea

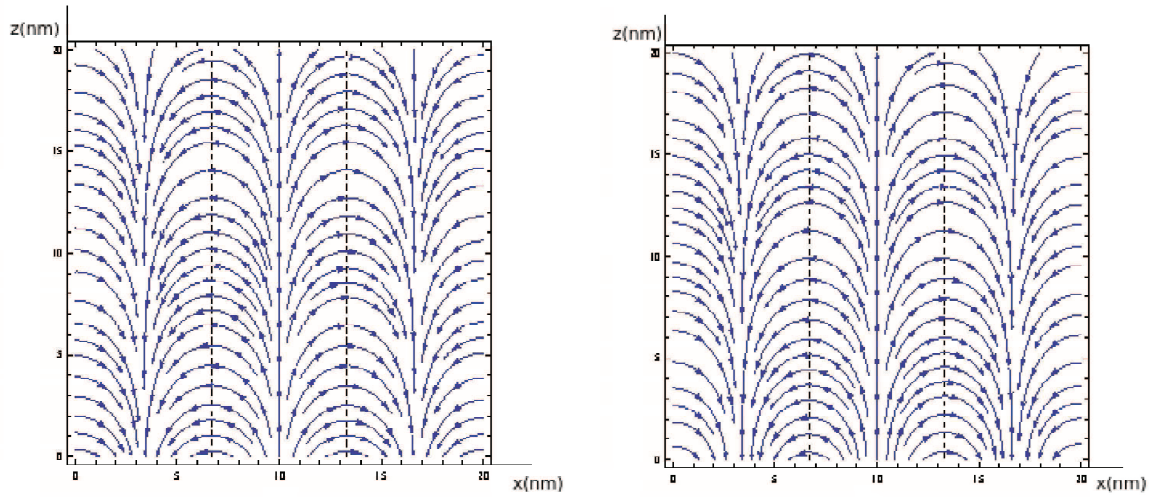
de $P = 0.75C/m^2$ (polarización del cuerpo masivo de PT en condiciones normales de temperatura y presión atmosférica), las ecuaciones (3.1) y (3.2) proporcionan los resultados presentados en la figura 3.1, donde $d = L/n$. Se han encontrado los resultados para $j = 1$, $j = 1$ hasta $j = 3$, y $j = 1$ hasta $j = 51$. De las figuras 3.1, se observa que el campo eléctrico cambia continuamente con la distancia en el eje x , y su dirección es totalmente vertical en la parte media de cada dominio, teniéndose un sentido opuesto entre dominios adyacentes. También se observa que en la frontera entre los dominios (pared de dominio), el campo cambia de sentido y dirección. Además, las fronteras del cristal ($x = 0$ y $x = L = 20nm$) presentan una naturaleza similar a las paredes de dominio en cuanto al campo eléctrico, puesto que en el modelo se ha usado condiciones de frontera periódicas para la obtención del potencial eléctrico.

Al comparar las figuras 3.1(a), 3.1(b) y 3.1(c) se observa que si sólo se toma en cuenta la mayor contribución del campo, es decir sólo el término con $j = 1$, se tiene que las líneas del campo de despolarización se ven casi totalmente verticales en la parte media de cada dominio, no así en las figuras 3.1(b) y 3.1(c) donde ya se han tomado en cuenta términos superiores, teniéndose que las líneas del campo adquieren una mayor curvatura en la parte media de cada dominio y en las paredes de dominio.

De lo que se puede concluir que el campo eléctrico de despolarización calculado en el modelo del presente trabajo presenta un comportamiento coherente en el interior del cristal, teniéndose una componente $\vec{E}_x \neq 0$ que es la responsable de que el campo eléctrico cambie en forma continua desde un dominio hacia otro dominio. También se ha visto que el término de mayor peso del campo eléctrico ($j = 1$) es el principal responsable del comportamiento de este campo.

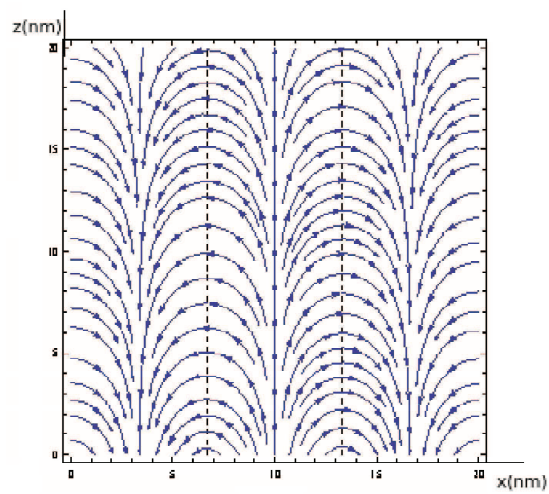
3.2. Resultados en cuanto a la nano esfera de PT con dominios de 180° bajo el campo de despolarización

Para la obtención de todos los resultados mostrados en esta sección, el grosor de dominio d se calcula a partir del diámetro D de la esfera, con la relación $d = \frac{D}{n}$, donde n es el número de dominios de 180° .



(a) $j=1$

(b) $j=1$ hasta 3



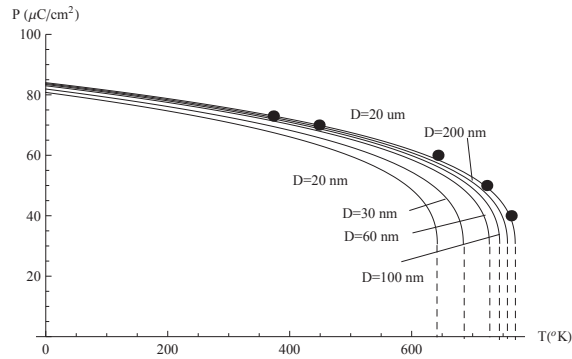
(c) $j=1$ hasta 51

Figura 3.1: Campo de despolarización en un nano cristal de PT con un número de dominios de $n = 3$. Las flechas azules representan el vector campo eléctrico y las líneas verticales discontinuas están ubicadas en el punto medio de las paredes de dominio.

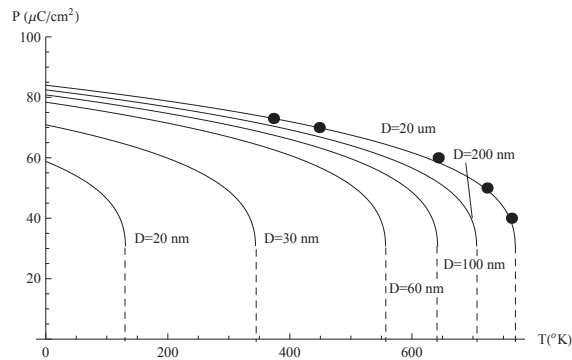
3.2.1. Polarización espontánea en función de la temperatura

En la figura 3.2 se muestran las predicciones acerca del comportamiento de la polarización frente a la temperatura en la nano esfera de PT obtenidas con el uso de la ecuación (2.39), para diferentes valores de D , con $n = 3$, ya que Roelofs. A. et al. [32] han encontrado que granos de PT de tamaño entre 40 y 50nm poseen únicamente 2 dominios, para tamaños menores se han encontrado mono dominios; es entonces posible pensar 3 dominios para tamaños mayores que los 50nm. La figura 3.2.a corresponde a los resultados para un espesor de capa de cargas libres en la superficie de la esfera de $t = 0.20nm$. Se observa que para los diferentes valores de tamaño de partícula de PT, la polarización decrece en forma muy marcada con el aumento de la temperatura. Los resultados predichos para los tamaños de partícula de $D = 20um$ y $200nm$ muestran un buen ajuste con los datos obtenidos por la referencia [34], correspondientes para el PT en ausencia de esfuerzos. Para tamaños menores de partícula la concordancia con tales datos de la referencia [34] es cada vez menor. También se observa de esta figura que para todos los valores de D la polarización adquiere un valor de $P = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}} = 30.59\mu C/cm^2$ a cierta temperatura, y que para temperaturas mayores la polarización no presenta valores reales, así se supone que ya se ha alcanzado la temperatura de transición, y así la polarización para los valores de temperatura mayores se supone nula. Para los valores de tamaño de partícula de $D = 20um$ y $200nm$ la temperatura de transición se ubicaría alrededor de la temperatura de $T = 752K$, mientras que para valores de tamaño de partícula menores esta temperatura se reduce.

Cabe mencionar que W.Y.Shih et al.[25] han mostrado que la polarización a T_C experimenta una discontinuidad desde un valor constante e independiente del tamaño para cristales cúbicos de BT hasta el valor de polarización nula; incluso en la misma referencia se menciona además que observaciones experimentales dan cuenta de un valor constante de la relación de los parámetros de red c/a a T_C para varios tamaños de partícula de BT. De hecho, realizando el cálculo de $P = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}}$ para el BT, con valores proporcionados de β y ζ por la misma referencia se obtiene el valor de $17.45uC/cm^2$ proporcionado por la referencia [2]; este valor es semejante al valor de $18.35uC/cm^2$ reportado en la referencia [25]. Aquí también se obtiene que el valor de $30.59uC/cm^2$ para la polarización en la temperatura de transición del PT es independiente del tamaño de la partícula, esto se debería a que en la transición el PT experimentaría una deforma-



(a)



(b)

Figura 3.2: Polarización en función de la temperatura para diversos tamaños de nano partícula esférica de PT, con número de dominios de 180° de $n = 3$. Grosor de capa de cargas libres en la superficie; (a) $t = 0.2nm$, (b) $t = 1nm$. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos extraídos de resultados obtenidos por la referencia [34], los cuales están ilustrados en la figura 1.29 para esfuerzo $\sigma = 0$.

ción $(c/a - 1)^{1/2}$ constante para cualquier tamaño de partícula.

La figura 3.2.b corresponde a los resultados para un espesor de capa de cargas libres en la superficie de la esfera de $t = 1nm$. Se observa el mismo comportamiento de la polarización frente a la variación de la temperatura, es decir, el valor de la polarización se reduce a medida que la temperatura aumenta, hasta llegar al valor de la polarización de $30.59uC/cm^2$, donde se supone que se ha alcanzado la temperatura de transición, y que para temperaturas superiores la polarización es nula. Aquí, los datos de experimentales obtenidos por la referencia [34] están en total acuerdo con los resultados calculados para el tamaño de partícula de $D = 20um$, y ya no para el tamaño de $D = 200nm$, y mucho menos para tamaños de partícula menores. Así también, se observa que al reducir el tamaño de partícula, el valor más alto de la polarización correspondiente a temperaturas cercanas a $0K$ se reduce. En este caso, a diferencia de la figura 3.2.a, la temperatura en la que P desaparece se reduce con el tamaño de partícula, es decir, la estabilidad de la fase ferroeléctrica decrece.

Así, se puede concluir que para tamaños en la escala de los micrómetros el comportamiento de la polarización frente a la temperatura está de acuerdo con el comportamiento correspondiente al de cuerpo masivo, pero a escala de los nanómetros tal comportamiento desaparece a medida que el tamaño de partícula se reduce. Además, se puede concluir que la reducción del tamaño de la nano partícula reduce el valor de la temperatura en la que la polarización espontánea desaparece.

Al comparar las figuras 3.2.a y 3.2.b se concluye que el aumento del espesor de la capa de cargas libres en la superficie de la nano esfera hace que la nano esfera de PT posea temperaturas de transición ferroeléctrica más bajas mientras decrece el tamaño de partícula. Es decir, el efecto de tamaño de partícula, en cuanto al comportamiento de la polarización espontánea frente a la temperatura, es más pronunciado con el aumento del grosor de capa de cargas libres en la superficie de la nano esfera de PT.

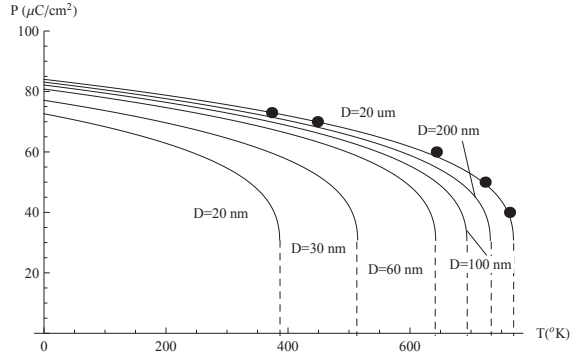
En la figura 3.3 se muestran las predicciones acerca del comportamiento de la polarización frente a la temperatura para diferentes diámetros D de la nano esfera de PT obtenidas con $n = 1$, es decir, para un mono dominio. La figura 3.3.a corresponde a los resultados para un espesor de capa de cargas espaciales en la superficie de la esfera de

$t = 0.2nm$. Se observa que para los diferentes valores de tamaño de partícula de PT, la polarización decrece con el aumento de la temperatura, y los resultados predichos para $D = 20um$ concuerdan con los datos de resultados obtenidos por la referencia [34]. Para tamaños menores de partícula el ajuste con tales datos de la referencia [34] es cada vez menor. También se observa en esta figura que la polarización espontánea decrece con el aumento de la temperatura hasta el valor de $30.59uC/cm^2$ para todos los valores de D , donde se supone que se ha alcanzado la temperatura de transición, y que para temperaturas superiores la polarización ha desaparecido; por ejemplo, para el valor de tamaño de partícula de $D = 100nm$ la temperatura de transición se ubicaría alrededor de la temperatura de $T = 700K$, mientras que para valores de tamaño menores de partícula esta temperatura se reduce.

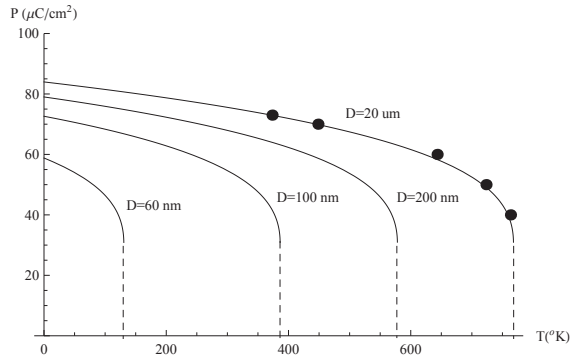
La figura 3.3.b corresponde a los resultados para un espesor de capa de cargas libres en la superficie de la esfera de $t = 1nm$. Se observa el mismo comportamiento de la polarización frente a la variación de la temperatura que cuanto a $t = 0.2nm$. Aquí, el ajuste entre los datos obtenidos por la referencia [34] están en acuerdo con los resultados calculados para el tamaño de partícula de $D = 20um$, y ya no para el tamaño de $D = 200nm$, y mucho menos para tamaños de partícula de menor valor. Se observa también que al reducir el tamaño de partícula, el valor más alto de la polarización a temperaturas cercanas a $0K$ se reduce. En este caso, a diferencia de la figura 3.3.a, la temperatura en la que P desaparece es de menor valor mientras D decrece, es decir, la estabilidad de la fase ferroeléctrica es menor.

Al comparar las figuras 3.2.a y 3.3.a, se observa que el valor de la temperatura en la cual la polarización espontánea es cero se ve reducido notablemente en el mono dominio respecto a la nano esfera con un número de dominios $n = 3$. Lo mismo se observa al comparar las figuras 3.2.b y 3.3.b. Pero en la figura 3.3.b los resultados para $D = 30, 20nm$ (con la capa de cargas espaciales en la superficie de la nano esfera de $t = 1nm$) ya no aparecen, es decir, la ferroelectricidad para esas configuraciones al parecer ha desaparecido. De esto se puede concluir que, el efecto de tamaño de partícula es más pronunciado para un mono dominio que para la configuración de un número de dominios superior (en este caso de $n = 3$), y además que la capa de cargas libres tiene un papel trascendental en el comportamiento ferroeléctrico de la nano esfera de PT.

Cabe mencionar que los datos proporcionados por la referencia [34] son del material PT masivo, y no para nano partículas de PT; no se han encontrado datos experimentales para nano partículas.



(a)



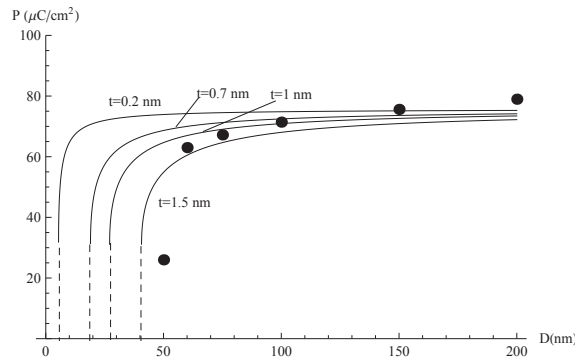
(b)

Figura 3.3: Polarización en función de la temperatura para diversos tamaños de nano partícula esférica de mono dominio de PT. Grosor de capa de cargas libres en la superficie; (a) $t = 0.2nm$, (b) $t = 1nm$. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos extraídos de resultados obtenidos por la referencia [34], los cuales están ilustrados en la figura 1.29 para esfuerzo $\sigma = 0$.

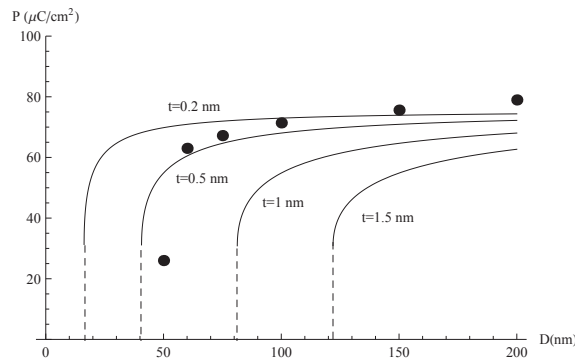
3.2.2. Polarización espontánea en función del diámetro de la partícula

La figura 3.4 muestra el comportamiento de la polarización frente al diámetro de una nano esfera de PT obtenido con el uso de la ecuación (2.39), para varios valores de t . Se ha fijado la temperatura a la del ambiente, $T = 298.15K$. En esta figura se observa que la polarización decrece con la reducción del tamaño de partícula de la nano esfera de PT. Esta reducción de la polarización no es tan pronunciada en un rango largo de diámetros de la nano partícula de PT, hasta que a partir de diámetros menores que

cierto valor, la reducción de la polarización se vuelve muy pronunciada hasta alcanzar el valor de polarización de alrededor de $30.59\mu C/cm^2$, en el cual la polarización se supone que desaparece discontinuamente, es decir, se ha alcanzado un tamaño crítico en el cual la fase ferroeléctrica de la nano esfera desaparecería.



(a)



(b)

Figura 3.4: Polarización en función del tamaño de nano partícula esférica de PT a la temperatura ambiente, $T = 298.15K$, (a) con un número de dominios de 180° igual a $n = 3$, (b) de mono dominio. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos extraídos de un modelo de despolarización para películas delgadas realizado en la referencia [50], en las películas D se refiere a su grosor.

Los resultados mostrados en las figuras 3.4.a y 3.4.b, tienen cierto grado de concordancia con datos extraídos de un modelo de despolarización para películas delgadas realizado en la referencia [50] (ver figura 1.16), para los valores de capa de cargas espaciales de $t = 1.5nm$ y $0.5nm$, respectivamente; es decir, la nano partícula con tales espesores de capa de cargas libres en la superficie se comporta de manera similar a una película delgada con un grosor similar al tamaño de la nano partícula. No se han encontrado datos experimentales para el comportamiento de la polarización de nano

partículas de PT frente a la variación de tamaño de partícula.

Así mismo, se tiene mayor estabilidad de la fase ferroeléctrica para espesores menores de la capa de cargas espaciales en la superficie. También, las figuras 3.4 muestran que el efecto que produce la capa de cargas espaciales en la superficie de la nano esfera de PT, es más pronunciado en cuanto el espesor de esta capa adquiere valores mayores.

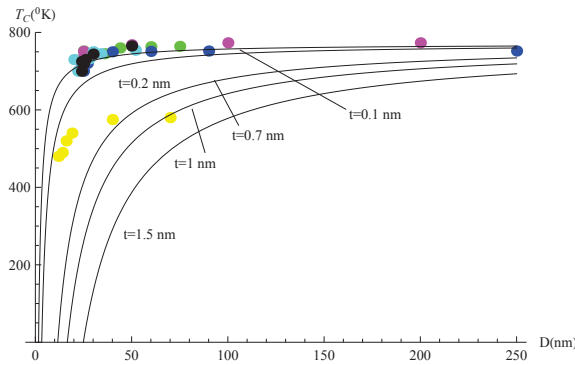
Se puede concluir que la polarización espontánea se reduce cuando el tamaño de partícula se reduce; el grosor de la capa de cargas espaciales en la superficie hace que este efecto de tamaño de partícula sea más pronunciado, y la fase ferroeléctrica es más estable para una configuración de dominios de $n = 3$, que en comparación a la de mono dominio.

3.2.3. Temperatura de transición en función del diámetro de la partícula

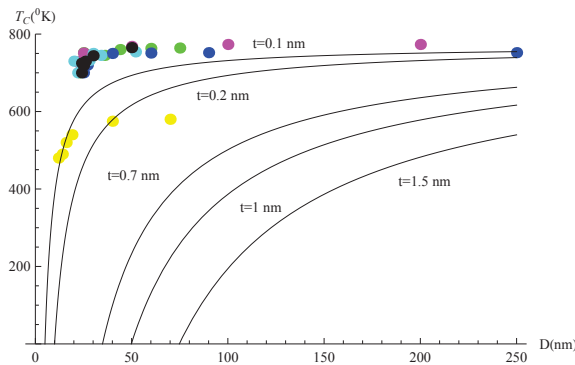
La figura 3.5 presenta las predicciones del comportamiento de la temperatura de transición frente al diámetro de la nano esfera de PT obtenidas con el uso de la ecuación (2.41) para diferentes espesores t . En las figuras 3.5.a ($n = 3$) y 3.5.b ($n = 1$) se observa que la temperatura de transición T_C decrece con la reducción del diámetro D de la nano partícula; tal reducción de T_C para cierto rango del diámetro D es **lento**, hasta un cierto valor del tamaño de nano partícula, desde el cual el decrecimiento de T_C es muy pronunciado, hasta llegar a adquirir valores muy cercanos a los $0K$, para cierto valor crítico de tamaño de partícula. Cabe mencionar que los valores que toma T_C no superan el valor correspondiente al del cuerpo masivo que es de $T_C = 769.979K$. En la figura 3.5.a ($n = 3$) se observa que los resultados para el grosor de capa de cargas espaciales de $t = 0.1nm$ tienen un buen acuerdo con la mayoría de los datos experimentales, mientras que para espesores de capa mayores esta concordancia se va perdiendo; de hecho, los valores de tamaño crítico cada vez aumentan.

En cuanto a la figura 3.5.b ($n = 1$), se observa el mismo comportamiento general que en la figura 3.5.a, pero la concordancia con los resultados experimentales es mucho menor, como también se observa que los tamaños críticos de la nano partícula son

mucho mayores para cada valor de capa de carga espacial. Entonces, el incremento en el grosor de la capa de cargas espaciales en la superficie de la nano esfera reduce la estabilidad de la fase ferroeléctrica de la nano esfera de PT. Además, la estabilidad es mayor en una nano esfera de configuración de dominios de 180° de $n = 3$ que para una partícula de mono dominio.



(a)



(b)

Figura 3.5: Temperatura de transición en función del tamaño de la nano partícula esférica de PT, para la configuración de dominios de 180° (a) de $n = 3$, (b) mono dominio. Las líneas son las predicciones del modelo usado en este trabajo. Los puntos son datos experimentales; verdes [53], azules [54], amarillos [51], rosas [35], celestes [55] y negros [51].

Los datos experimentales de todas las referencias que se muestran en las figura 3.5 se refieren a nano partículas de PT. Se ve que los resultados del modelo tienen mejor concordancia con los datos experimentales para el espesor de capa de $t = 0.1nm$ y para la configuración de 3 dominios de 180° .

3.3. Resultados del efecto de esfuerzos mecánicos sobre la nano esfera de PT con paredes de dominio de 180°

En esta sección se presentan y discuten los resultados relacionados con la nano esfera de PT de dominios de 180° bajo la acción de esfuerzos mecánicos.

3.3.1. Polarización espontánea en función de la temperatura

En la figura 3.6, se muestra el comportamiento de la polarización frente a la temperatura obtenido con el uso de la ecuación (2.44) para una nano esfera de PT, en la cual se considera la existencia de una capa de cargas libres de $t = 0.2nm$ y bajo la acción de un esfuerzo mecánico. En general, se observa que la polarización espontánea decrece con el aumento de la temperatura, hasta llegar a tener el valor de $P = \sqrt{\frac{\beta}{-2\zeta}} = 30.59\mu C/cm^2$, donde se supone que se ha alcanzado la temperatura de transición, y que para valores de temperatura superiores la polarización dada por (2.44) no es una cantidad real, sino compleja, de tal modo que la posible interpretación física es que la polarización ha desaparecido. Se observa en la figura 3.6.a, que los posibles valores de la polarización para la nano esfera de PT bajo la acción de un esfuerzo de compresión de $\sigma = -7GPa$ son menores que $60\mu C/cm^2$, mientras que bajo el esfuerzo de compresión de $\sigma = -2GPa$ son menores que $80\mu C/cm^2$ (figura 3.6.b), y para el esfuerzo de tensión de $\sigma = 0.1GPa$ son menores que $85\mu C/cm^2$. Cabe mencionar que los valores de esfuerzo antes mencionados han sido escogidos de tal manera que permitan obtener resultados que evidencien de forma clara el comportamiento de la polarización espontánea, y que son valores tales que la ecuación (2.44) da como predicciones cantidades reales y no complejas. Además, si el diámetro es $D = 30nm$, por ejemplo, en las tres figuras se ve que para el esfuerzo de $\sigma = -7GPa$ le corresponde una temperatura de transición alrededor de los $4K$, mientras que para la de esfuerzo de $\sigma = -2GPa$ le corresponde una temperatura de transición de alrededor de los $490K$, y para la correspondiente al esfuerzo de $\sigma = 0.1GPa$ le corresponde una temperatura de transición de alrededor de los $700K$.

Entonces, se puede concluir que el efecto de tamaño de partícula también se da con la acción de los esfuerzos mecánicos sobre la nano esfera de PT. La acción de los

esfuerzos mecánicos modifica la estabilidad de la fase ferroeléctrica de la nano esfera de PT, teniéndose que el aumento en esfuerzo de compresión reduce los valores que puede adquirir la polarización espontánea, es decir, reduce la estabilidad de la fase ferroeléctrica. Mientras que el aumento de esfuerzos de tensión aumenta los valores que puede adquirir la polarización espontánea, es decir, aumenta la estabilidad de la fase ferroeléctrica.

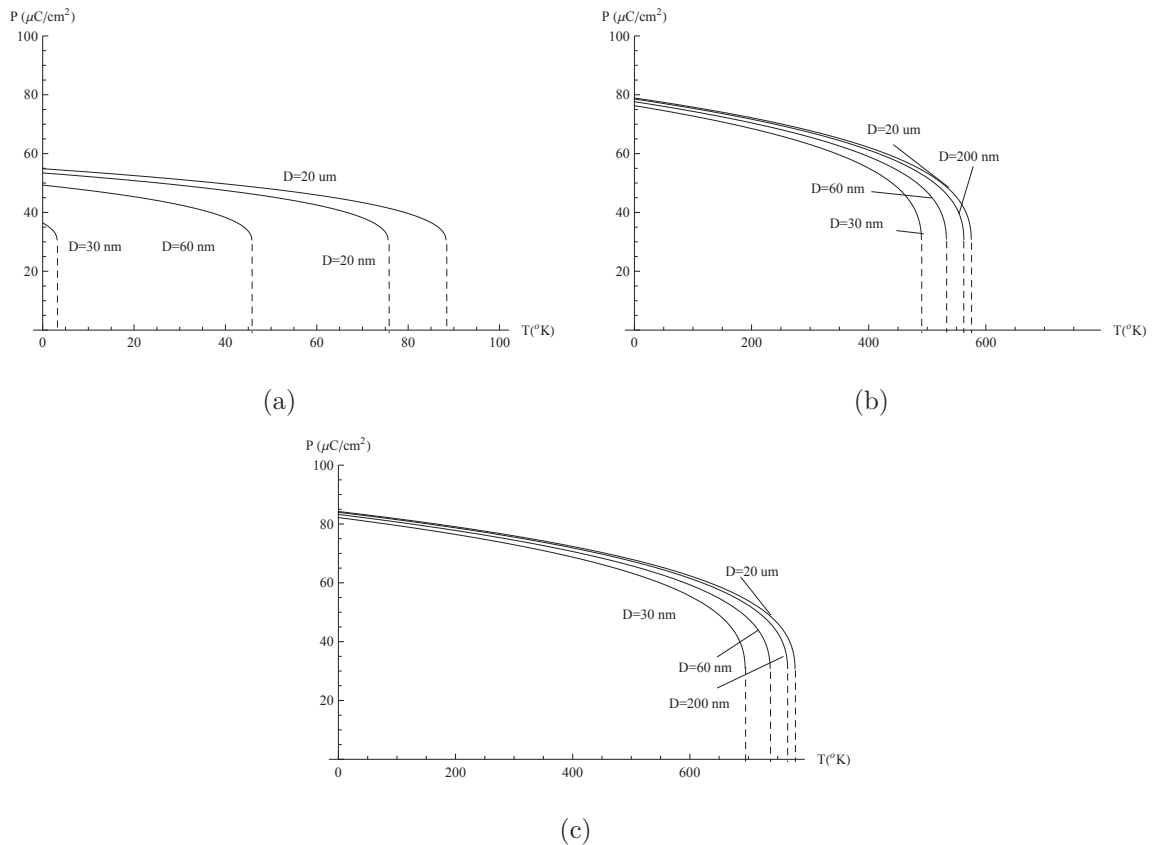


Figura 3.6: Polarización espontánea en función de la temperatura de una nano partícula esférica de PT, con una capa de cargas libres en su superficie de $t = 0.2 \text{ nm}$, para la configuración con un número dominios de $n = 3$, bajo la acción de los esfuerzos mecánicos de (a) $\sigma = -7 \text{ GPa}$, (b) $\sigma = -2 \text{ GPa}$, (c) $\sigma = 0.1 \text{ GPa}$.

La figura 3.7 se ha obtenido de la misma manera como se obtuvo la figura 3.6, pero se ha considerado a la nano esfera de PT como un mono dominio. En general, se observa un comportamiento similar al de la figura 3.6, pero lo importante a destacar es que, el efecto de los esfuerzos mecánicos sobre la polarización espontánea se ve mucho más acentuado. Por ejemplo, la curva correspondiente a los resultados de la nano esfera de PT con diámetro $D = 30 \text{ nm}$, en la figura 3.6.b le corresponde una temperatura de transición de alrededor de los 490 K , mientras que en la figura 3.7.b le corresponde una

temperatura de transición de alrededor de los $320K$, es decir que, la estabilidad de la fase ferroeléctrica sigue siendo mayor en una nano esfera de PT con un número de dominios de $n = 3$ que la de la nano esfera de PT de mono dominio, bajo la acción de los esfuerzos mecánicos.

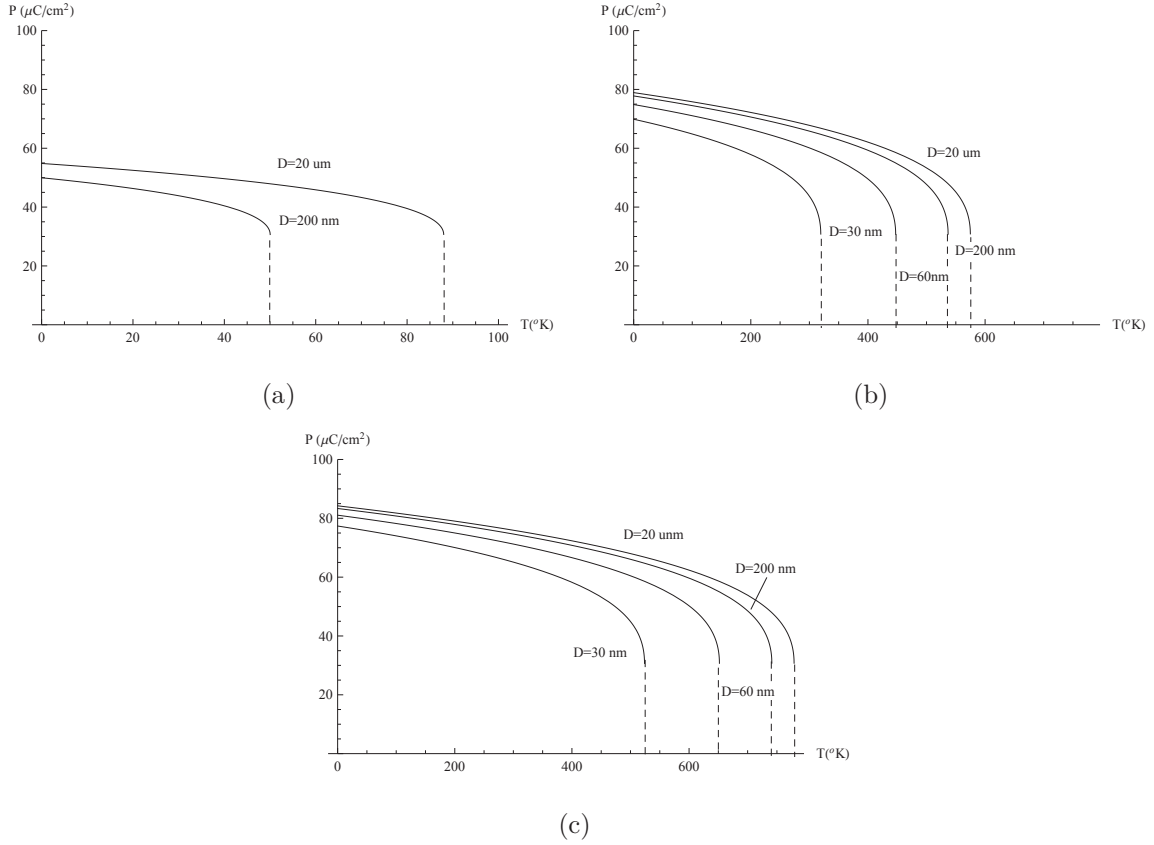


Figura 3.7: Polarización en función de la temperatura de la nano partícula esférica de PT, con una capa de cargas espaciales en su superficie de $t = 0.2nm$, y con $n = 1$ (mono dominio), bajo la acción de los esfuerzos mecánicos (a) $\sigma = -7GPa$, (b) $\sigma = -2GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$.

3.3.2. Polarización espontánea en función del diámetro de la partícula

En la figura 3.8 se muestran las predicciones del comportamiento de la polarización frente al diámetro de una nano esfera de PT con $n = 3$, obtenidas con el uso de la ecuación (2.44), para una nano esfera de PT a temperatura ambiente $T = 298.15K$, sometida a diferentes esfuerzos mecánicos. Se observa que la polarización decrece con la reducción del diámetro D de la nano esfera de PT. Este decrecimiento de P no es tan pronunciado en un largo rango de diámetros de la nano partícula de PT, hasta que a partir de cierto valor de diámetro el decrecimiento se vuelve muy pronunciado, y la

polarización llega a un valor de $P = \sqrt{\frac{-\beta}{2\zeta}} = 30.59\mu C/cm^2$ para todos los valores de D , donde se supone que se ha alcanzado un diámetro crítico, tal que para diámetros menores la fase ferroeléctrica ha desaparecido.

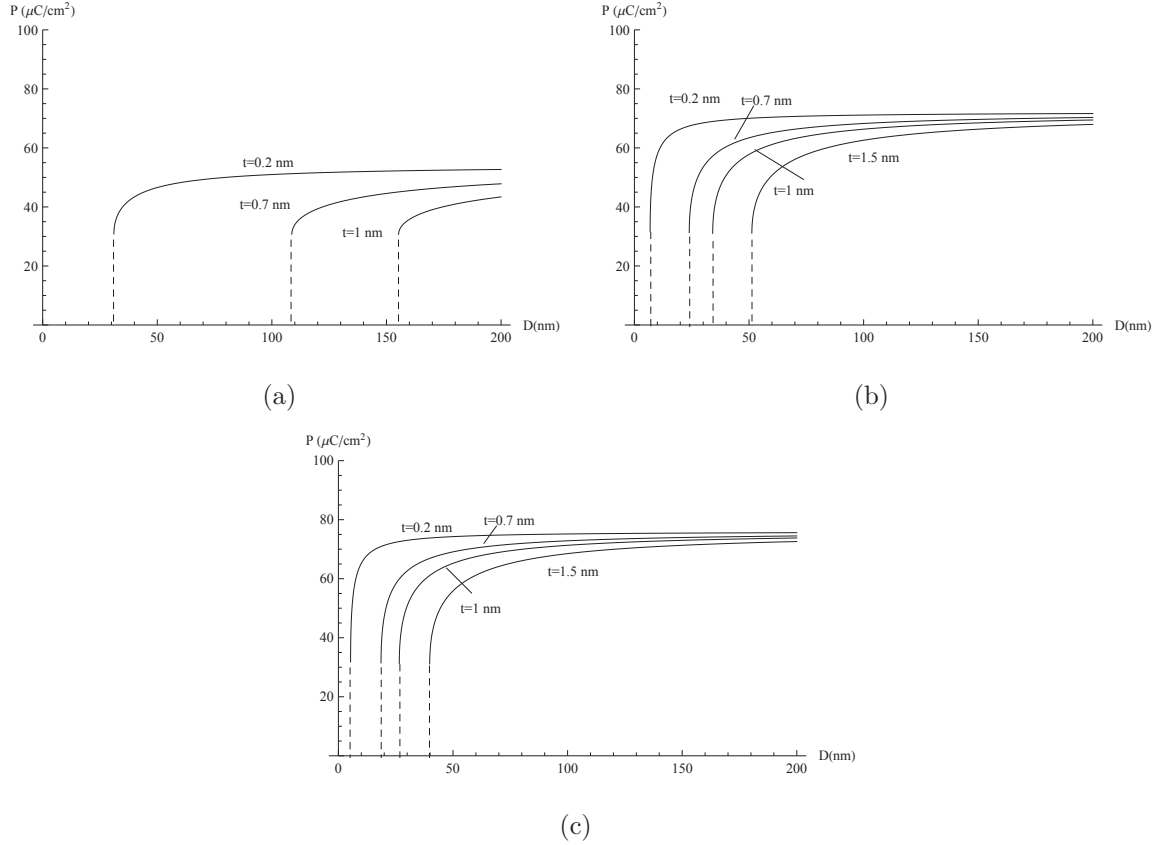


Figura 3.8: Polarización espontánea en función del tamaño de nano partícula de PT, a temperatura ambiente $T = 298.15K$, con una configuración de dominios de $n = 3$, bajo la acción de esfuerzos mecánicos de (a) $\sigma = -4GPa$, (b) $\sigma = -1GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$.

Se observa así mismo, que el aumento del espesor de la capa de cargas espaciales produce un aumento en el valor del tamaño crítico, es decir, reduce la estabilidad de la fase ferroeléctrica de la nano esfera de PT. Se observa además que para una capa de cargas espaciales en la superficie de espesor de $t = 0.2nm$, con $\sigma = -4GPa$ le corresponde un tamaño crítico de alrededor de los $30nm$, mientras que con $\sigma = -1GPa$ le corresponde un tamaño crítico de alrededor de los $8nm$, y para $\sigma = 0.1GPa$ le corresponde un tamaño crítico alrededor de los $5nm$. Los valores de esfuerzos mecánicos han sido escogidos de tal manera que los resultados permitan realizar un análisis claro del comportamiento de la polarización dada por la ecuación (2.44), y que además la polarización presente valores reales.

Se puede concluir que la acción de los esfuerzos mecánicos modifica la estabilidad de la fase ferroeléctrica de la nano esfera de PT; al aumentar un esfuerzo de compresión se reducen los valores que puede adquirir la polarización espontánea, es decir, reduce la estabilidad de la fase ferroeléctrica. Mientras que el aumento de esfuerzos de tensión aumentan los valores que puede adquirir el tamaño D crítico, es decir, aumenta la estabilidad de la fase ferroeléctrica. También se concluye que el grosor de capa de cargas espaciales sigue jugando un papel importante en la estabilidad de la fase ferroeléctrica, puesto que el aumento de su valor disminuye esta estabilidad.

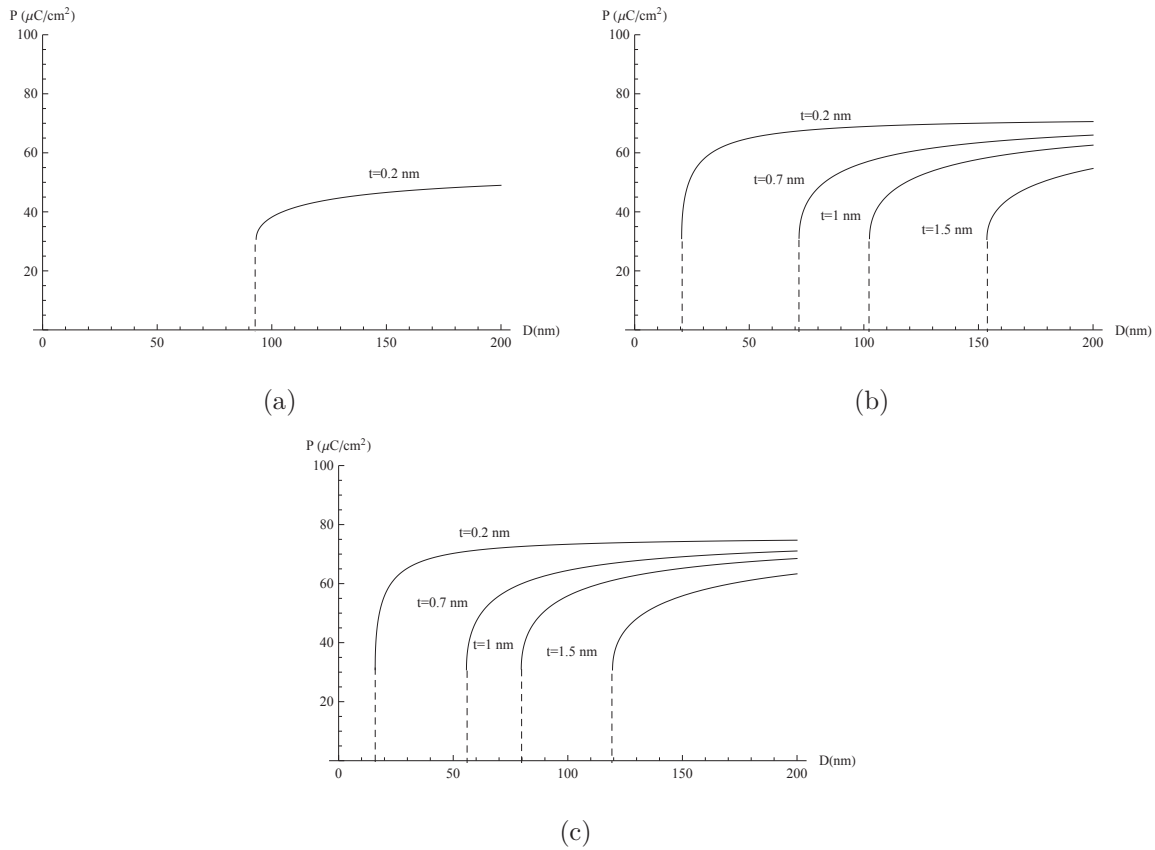


Figura 3.9: Polarización espontánea en función del tamaño de una nano esfera de PT, a temperatura ambiente $T = 298.15K$, de monodominio $n = 1$, bajo la acción de esfuerzos mecánicos de (a) $\sigma = -4GPa$, (b) $\sigma = -1GPa$, (c) $\sigma = 0.1GPa$.

La figura 3.9 se ha obtenido de la misma manera que para la figura 3.8 pero con $n = 1$ (mono dominio). En general, se observa el comportamiento similar observado en la figura 3.8, pero el efecto de los esfuerzos mecánicos sobre la polarización espontánea se ve mucho más pronunciado. Por ejemplo, en la figura 3.8.a para al valor de capa de

cargas libres de $t = 0.2nm$ se tiene un tamaño crítico de alrededor de $30nm$, mientras que en la figura 3.9.a le corresponde un valor de tamaño crítico de alrededor de $93nm$; de hecho en la figura 3.9.a las curvas para los grosores de capas de cargas espaciales $t = 0.7nm$ y $t = 1nm$ no aparecen, entonces se supondría que en este caso la fase ferroeléctrica ha desaparecido bajo estas condiciones.

Así, se puede concluir que en la nano esfera de PT bajo la acción de los esfuerzos mecánicos, la fase ferroeléctrica para una configuración de varios dominios de 180° es más estable que la de mono dominio, y que el aumento del grosor t reduce la estabilidad de la fase ferroeléctrica, incluso puede hacerla desaparecer.

3.3.3. Temperatura de transición en función del diámetro de la partícula

En las figuras 3.10 y 3.11, se muestran las predicciones del comportamiento de la temperatura de transición frente al diámetro de una nano esfera de PT bajo la acción de los esfuerzos mecánicos con el uso de la ecuación (2.46), con la configuración de dominios de 180° de $n = 3$ y de monodominio, respectivamente.

En estas figuras se observa que la temperatura de transición decrece con la reducción del diámetro D de partícula. Tal reducción de T_C no es muy pronunciada para cierto rango de tamaño de partícula, pero para valores menores que cierto valor de tamaño, la reducción es muy pronunciada hasta llegar adquirir valores muy cercanos a los $0K$, para cierto tamaño crítico de partícula. También en las figuras 3.10 y 3.11 se observa que para espesores cada vez mayores de capa de cargas espaciales en la superficie de la nano esfera de PT, ésta posee valores de tamaño crítico cada vez mayores, es decir, su estabilidad ferroeléctrica se reduce.

Se observa también que para valores de esfuerzos de compresión ($\sigma < 0$), su efecto es reducir los valores de temperatura de transición y aumentar los valores de tamaño crítico de partícula, por ejemplo en la figura 3.10.a se tiene una temperatura de transición por debajo del valor de $400K$ correspondientes a un esfuerzo de $\sigma = -4GPa$, y para cada uno de los grosores t mostrados. Mientras que la acción de esfuerzos de tensión aumentan los valores de temperatura de transición y disminuyen los posibles valores de tamaños críticos de la nano esfera de PT.

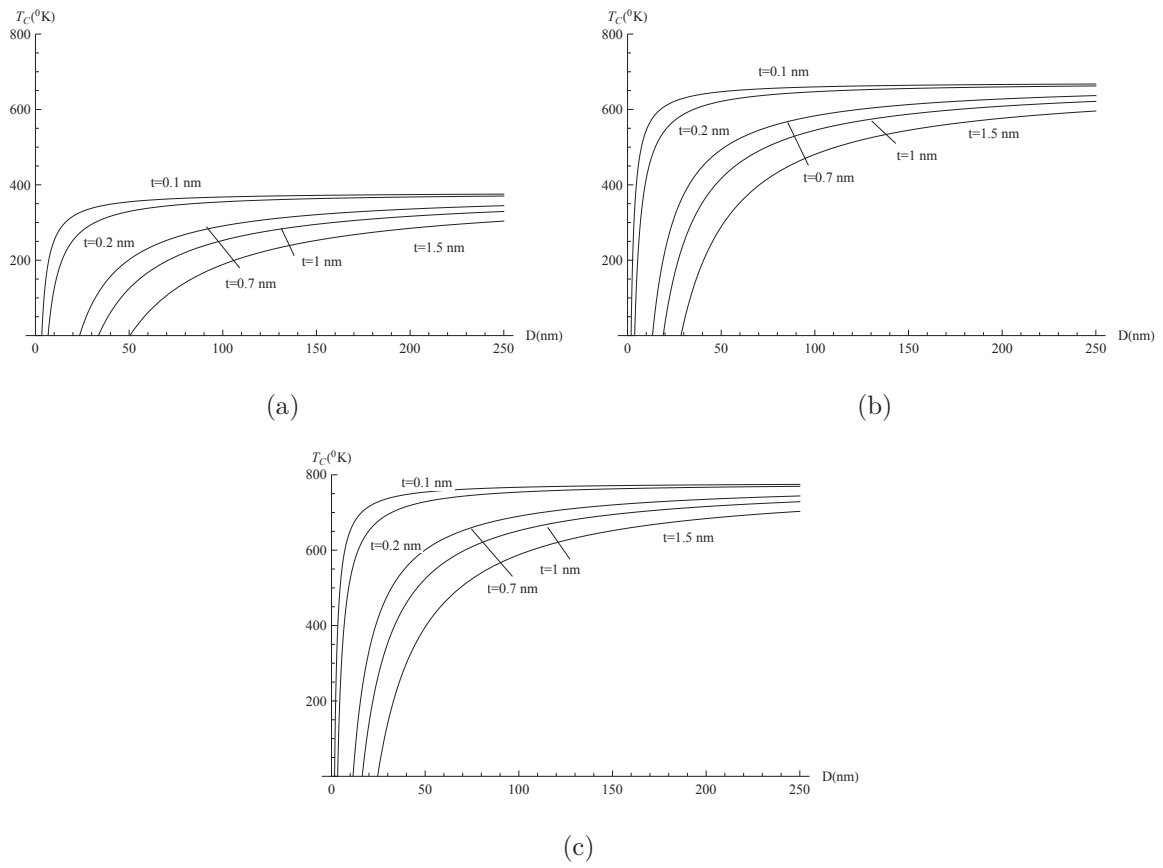


Figura 3.10: Temperatura de transición en función del tamaño de partícula con número de dominios de $n = 3$, bajo la acción de los esfuerzos mecánicos: (a) $\sigma = -4\text{GPa}$, (b) $\sigma = -1\text{GPa}$, (c) $\sigma = 0.1\text{GPa}$.

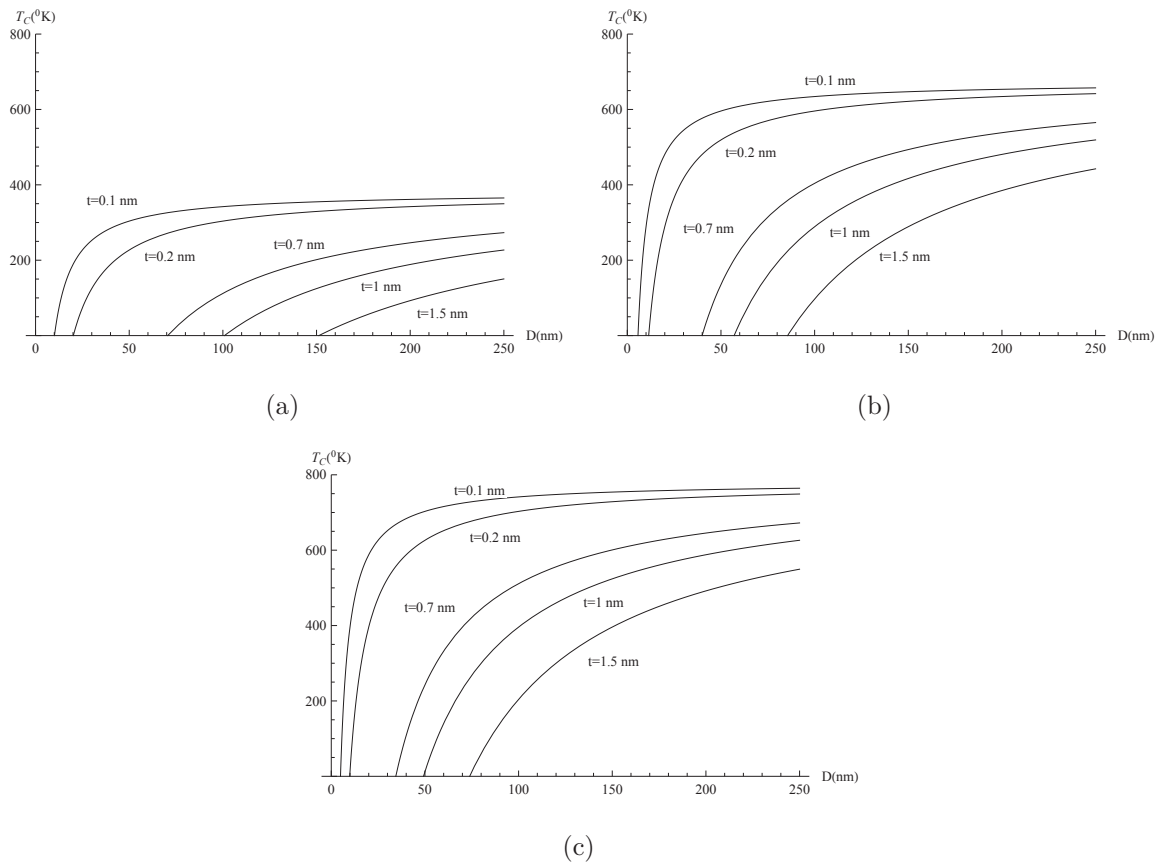


Figura 3.11: Temperatura de transición en función del tamaño de partícula de monodominio , bajo la acción de los esfuerzos mecánicos: (a) $\sigma = -4 \text{ GPa}$, (b) $\sigma = -1 \text{ GPa}$, (c) $\sigma = 0.1 \text{ GPa}$.

En cuanto a la comparación entre las figuras 3.10 y 3.11 se observa que para la configuración de mono dominio se tienen valores de tamaño crítico mayores, y los valores de temperatura de transición son menores, en comparación con los correspondientes a la configuración de dominios de 180° de $n = 3$.

El aumento del grosor de la capa de cargas espaciales en la superficie reduce la estabilidad ferroeléctrica de la nano esfera. Además, la configuración de dominios de 180° con $n = 3$ tiene una estabilidad ferroeléctrica mayor que la que presenta un monodominio. Como también, la aplicación de esfuerzos de compresión reducen la estabilidad ferroeléctrica de la nano partícula esférica de PT, mientras que los de tensión aumentan esta estabilidad.

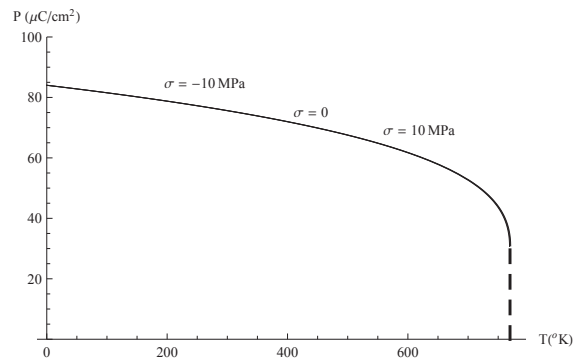
3.3.4. Comparación de la polarización de una nano partícula con la polarización del cuerpo masivo de PT, bajo la acción de esfuerzos mecánicos

La figura 3.12 presenta las predicciones acerca de la polarización espontánea frente a la temperatura de una nano esfera de PT (de tamaño de $20\mu m$) obtenidas de la ecuación (2.44), para una configuración de dominios de $n = 3$, y con una capa de carga libre en su superficie de espesor de $t = 0.2nm$ y bajo la acción de tres esfuerzos mecánicos. Se ha fijado el tamaño de $20\mu m$ para obtener un resultado comparable con el de cuerpo masivo de PT.

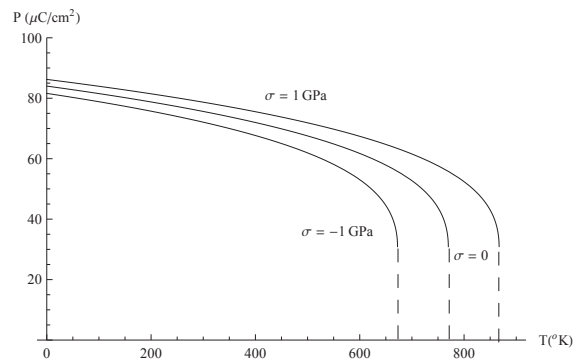
En la figura 3.12.a se observa que la aplicación de esfuerzos en la escala de los MPa no afecta a la respuesta de la de nano esfera libre de esfuerzos. En cambio, la figura 3.12.b muestra que la aplicación de esfuerzos en la escala de los GPa incide sobre el carácter ferroeléctrico de la nano esfera de PT. Para el esfuerzo de compresión de $\sigma = -1GPa$, la disminución de la polarización espontánea es más pronunciada que cuando se aplica el esfuerzo de tensión de $\sigma = 1GPa$.

Estos resultados a primera vista están en contraposición con los resultados obtenidos por Huan H. et al.[34] (ver figura 1.29). Esto se atribuye a que en esta referencia se hace el cálculo para una película delgada de PT, donde se toma al esfuerzo mecánico

únicamente en dos dimensiones, sobre el plano que define la película de PT, además para esfuerzos mecánicos aplicados dentro y fuera del plano antes mencionado, mientras, que en este trabajo el esfuerzo mecánico se aplica sobre la superficie de la esfera, y además es tridimensional. Además que, la expresión de la polarización espontánea que predice las figuras 3.12 tiene una dependencia diferente a la expresión de la polarización espontánea que predice la figura 1.29 (ver. referencia [34]) en cuanto al tipo de esfuerzo que se aplica sobre el PT, y así matemáticamente se explica esta diferencia; lo que implica que el efecto que produce el esfuerzo mecánico sea diferente en estos dos sistemas.



(a)



(b)

Figura 3.12: Polarización de la nano esfera de PT en función de la temperatura con una capa de cargas libres en la superficie de $t = 0.2nm$; diámetro de la nano partícula de $D = 20um$. (a) Bajo esfuerzos en la escala de los MPa, (b) Bajo esfuerzos en la escala de los GPa.

La figura 3.13 presenta el comportamiento de la polarización espontánea en función del esfuerzo mecánico aplicado a una nano esfera de PT (de tamaño de $20um$), obtenido de la ecuación (2.44), para una configuración de dominios de $n = 3$, y con una capa de cargas espaciales en su superficie de espesor de $t = 0.2nm$; a las temperaturas

$T = 298.15K$ y $T = 263K$. Allí, se observa que la concordancia entre los resultados teóricos del modelo y los datos experimentales de la referencia [59], no es tan buena, aunque el comportamiento para $\sigma < 0$ es similar. Esto se puede atribuirse a que el modelo desarrollado en este trabajo trata de una nano esfera de PT, mientras que los datos experimentales se refieren a muestras en polvo de PT.

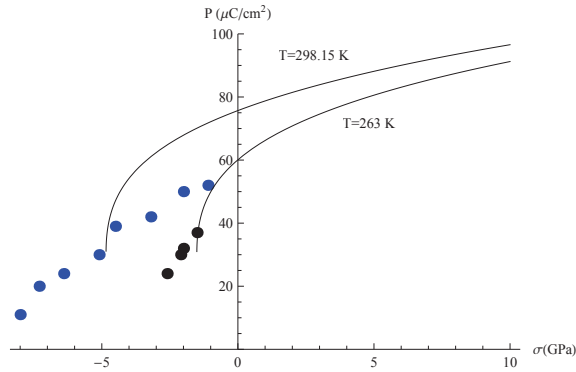


Figura 3.13: Polarización de la nano esfera de PT en función del esfuerzo aplicado σ , para la configuración de dominios de 180° de $n = 3$, y capa de cargas espaciales de $t = 0.2nm$; $D = 20um$. La línea es el resultado del presente modelo teórico. Los puntos son datos experimentales desde la referencia [59]; puntos azules corresponde a la temperatura de $T = 298.15K$ y los de color negro a la temperatura de $T = 263K$.

3.4. Coeficiente β' : ¿ Es posible el cambio de orden de la transición en la nano esfera de PT?

Para analizar el coeficiente β' dado por la ecuación (2.56) es necesario el uso de las cantidades $s_{11} = -2.5m^2/C^{12}N$, $s_{12} = 9m^2/C^{12}N$, $Q_{11} = 0.089m^4/C^2$, $Q_{12} = -0.026m^4/C^2$ para el PT [2] y el valor del módulo de Young para la fase tetragonal del PT de $E = 61GPa$ [56], y nombrando la variable $\delta = \frac{\tau^2}{D^2}$ se tiene que:

$$(3.3) \quad \begin{aligned} \beta' &= \beta - 9.3891 \times 10^8 \delta - 1.56961 \times 10^{21} \delta^2 \\ &= -2.92 \times 10^8 - 9.3891 \times 10^8 \delta - 1.56961 \times 10^{21} \delta^2 \quad [m^6 N/C^4] \end{aligned}$$

Para tener una transición de fase continua el sistema necesita que $\beta' > 0$. Como el coeficiente de δ^2 es negativo, se concluye que no se puede dar este hecho, mientras que para la condición de transición de fase discontinua $\beta' < 0$ se da para cualquier valor de δ real. De lo que se puede concluir que el modelo de este trabajo no predice un cambio

en el orden de la transición ferroeléctrica en una nano esfera de PT. En la referencia [59] se menciona que el cambio en el orden de transición para el PT es posible bajo la acción de esfuerzos mecánicos sobre el polvo de PT (escala de los micrómetros). Cabe señalar que el modelo aquí realizado se aplica a una nano esfera de PT a la cual se le aplica esfuerzos mecánicos normales a su superficie, que es en si un sistema muy distinto al del polvo de PT, cuya escala es de los micrómetros.

Capítulo 4

Conclusiones y Recomendaciones

Del análisis de los resultados en este trabajo se puede concluir que:

El efecto de tamaño de partícula en la nano esfera de PT sometida a campos de despolarización, se describe en forma general como:

- La polarización espontánea decrece con la disminución del tamaño de partícula de la nano esfera de PT. Existiendo un tamaño crítico de partícula donde la polarización toma el valor de cero, es decir, donde la ferroelectricidad desaparece.
- La temperatura de transición ferroeléctrica decrece con la disminución del tamaño de partícula de la nano esfera de PT, existiendo un tamaño crítico de partícula donde la temperatura de transición se acerca a valores cercanos al valor de los $0K$.

Tomando en cuenta la presencia de una capa de cargas eléctricas espaciales en la superficie de la nano esfera de PT, y dominios de 180° , se puede concluir que:

- El crecimiento de dominios de 180° , es decir el aumento del número de dominios de 180° en la nano esfera de PT hace que el efecto de tamaño de partícula sea menos pronunciado.
- La capa de cargas eléctricas espaciales en la superficie de la nano esfera de PT, juega un papel importante en el comportamiento ferroeléctrico de la nano esfera de PT: Teniéndose que el aumento en el grosor de esta capa en la superficie de la nano esfera hace que el efecto del tamaño de partícula sea cada vez más

pronunciado, es decir, reduce la estabilidad de la fase polar de la nano esfera de PT.

Tomando en cuenta la acción de los esfuerzos mecánicos en la nano esfera de PT con una configuración de monodominio o dominios de 180° , se concluye que:

- La aplicación de esfuerzos mecánicos de compresión sobre la nano esfera de PT, hace que el efecto de tamaño de partícula en la misma nano esfera sea más pronunciado, es decir, reduce la estabilidad de la fase polar de la nano esfera de PT.
- La aplicación de esfuerzos mecánicos de tensión sobre la nano esfera de PT, hace que el efecto de tamaño de partícula en la misma nano esfera se menos pronunciado, es decir, aumenta la estabilidad de la fase polar de la nano esfera de PT.

Y finalmente se ha podido concluir que, el cambio de orden en la transición de fase ferroeléctrica de la nano esfera de PT no es posible dada la acción de campos de despolarización y de esfuerzos mecánicos, según predice el modelo mostrado en este trabajo.

En cuanto a las recomendaciones que surgen de la elaboración de este trabajo, estas se refieren a posteriores estudios que pueden surgir del presente:

- Un estudio teórico del estado dinámico de las paredes de dominio en la nano esfera de PT bajo la acción de los campos de despolarización y esfuerzos mecánicos, en base al uso de la ecuación de Ginzburg-Landau.
- Un estudio computacional que simule y estudie la generación de dominios de 90° en el interior de la nano esfera de PT, bajo la acción de campos de despolarización y esfuerzos mecánicos, utilizando la ecuación de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo.

Bibliografía

- [1] J.A. Gonzalo, Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications to Ferroelectrics, World Scientific Lecture Notes in Physics-Vol 76, Madrid, 1990.
- [2] K.M. Rabe, C. Ahn, J.M. Triscone, Physics of Ferroelectrics; Modern Perspective, Springer, 2007.
- [3] M.D. Glinchuk, E. V. Kirichenko, V. A. Stephanovich, B. Y. Zaulychny, Nature of ferroelectricity in nonperovskite semiconductors like ZnO:Li, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 104101 2009.
- [4] E.M. Anton, R. E. García,², T.S. Key, J.E. Blendell, K.J. Bowman, Domain switching mechanisms in polycrystalline ferroelectrics with asymmetric hysteretic behavior, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 024107 2009.
- [5] K. Balamurugan, N.H. Kumar, P. N. Santhosha, Multiferroic properties of Bi_{1/2}Sr_{1/2}FeO₃, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 07D909 2009.
- [6] J. Chen, X. Sun, J. Deng, Y. Zu, Y. Liu, J. Li, X. Xing, Structure and lattice dynamics in $PbTiO_3 - BiZn_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ solid solutions, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 044105 2009.
- [7] M.E. Lines, A.M.Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford University Press, New York, 2004.
- [8] W.D. Callister Jr., D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, 8th ed., 2009.
- [9] C. Kittel , Introduction to Solid State Physics, Prentice Hall, John Wiley & Sons, 8th ed., 2005.

- [10] S. Ishihara, Electronic Ferroelectricity and Frustration, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 79, No. 1, January, 2010, 011010.
- [11] L. WANG, X. WANG, J. SHI, Measurement and Estimation of Ferroelectric Hysteresis Loops, Ferroelectrics, 411:86-92, 2011.
- [12] L. Lascano, Propiedades ferroeléctricas de los materiales cerámicos con estructura Aurivillius de composición $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, $x = 0, 1, 2, 3$, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [13] Ferroelectric-Characterization and Modeling. Edited by Mickael Lallart. INTECH OPEN ACCES PUBLISHER.
- [14] J.A. Gonzalo, B. Jimenez, Ferroelectricity: The Fundamental Collection, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Madrid, 2004.
- [15] A. Hilczer, M.S. Sky, A. Borov, Z.G. Ye, Effect of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of PMN-0.31PT Single Crystal, Ferroelectrics, 339:75-84, 2006.
- [16] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer, The Physics of Phase Transitions, Springer, second edition, Netherlands, 2006.
- [17] G.A. Samara, Ferroelectrics, 9 (1975) 209.
- [18] V. Tura, L. Mitoseriu, C. Papusoi, T. Osaka, M. Okuyama, Jpn. J. of Appl. Phys., 37 (1998) 1950.
- [19] L. Mitoseriu, THE ROLE OF INTERNAL STRESS ON THE SIZE-DEPENDENT FERRO-PARA PHASE TRANSITION IN $BaTiO_3$ CERAMICS, Tomul XLIII-XLIV, s.I.b. fasc. Fizica Solidelor-Fizica Teoretica, 1997-1998.
- [20] R. A. Cowley. Structural phase transitions I. Landau theory. ADVANCES IN PHYSICS, VOL. 29, NO. 1, 1-110, 1980.
- [21] C. Kittel, Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains, Technical Report No.16, Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute of Technology, Reprinted from Physical Review, Vol.70, Nos.11-12, December, 1946.
- [22] J. Junquera, O. Dieguez, K. Rabe, Fundamentals Physics of Ferroelectrics 2004, Colonial Williamsburg, Ferroelectricity and Tetragonality in perovskite ultrathin films, VA February 8-11, 200, IOP Journal Physics, Condense Matter, pag.88.

- [23] S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, International Series of Monographs on Physics 94, Oxford Science Publications, Tokyo, 1997.
- [24] G.B. Stephenson, D.D. Fony, S.K. Streiffer, Fundamentals Physics of Ferroelectrics 2004, Theory and Experiment for 180° Stripe Domains and Crystal Thickness in Ultrathin $PbTiO_3$ Films.
- [25] W.Y. Shih, W.H. Shih, I.A. Ksay, Size dependence of the ferroelectric transition of small $BaTiO_3$ particles: Effect of depolarization, Physical Review B Volume 50, Numero 21 1 December 1994-I.
- [26] T. Sun, X. Wang, H. Wang, X. Zhang, Z. Cheng, C.Q. Sun, L. Li, A Phenomenological Model on Phase Transitions in Nanocrystalline Barium Titanate Ceramic, J.Am.Ceram.Soc., 93[9] 2571-2573 (2010).
- [27] L. Liang, Y. L. Li, L.Q. Chen, S.Y. Hu, G.H. Lu, Thermodynamics and ferroelectric properties of $KNbO_3$, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 106, 104118 (2009).
- [28] A. de Blas del Hoyo, Modelización de la Histéresis Magnética y su Aplicación al Calculo Numérico en Maquinas Eléctricas, Tesis doctoral, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA, BARCELONA-SORIA, Noviembre del 2005.
- [29] Y. Xiao, The influence of oxygen vacancies on domain patterns in ferroelectrics perovskites, In Partial Fulfillment of Requirements for degree of Doctor of Philosophy, California Institute of Technology, Pasadena, 2004.
- [30] D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 1267-1324.
- [31] B. Meyer, D. Vanderbilt, Ab initio study of ferroelectric domain walls in $PbTiO_3$, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65, 104111.
- [32] A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot, R. Waser, Piezoresponse force microscopy of lead titanate nanograins possibly reaching the limit of ferroelectricity, APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 81, NUMBER 27, 30 DECEMBER 2002.
- [33] S. Zhang a, H. Li , M. Li, Size-dependent piezoelectric coefficient d_{33} of $PbTiO_3$ nanoparticles, ELSEVIER; Materials Letters 62 (2008) 2438-2440.

- [34] H. Huan, C.Q. Sun, Z. Tianshu, Z. Hong, J.T. Oh, P. Hing, Stress Effect on the Pyroelectric Properties of Lead Titanate Thin Films, *Integrated Ferroelectrics*, 51:81-90, 2003.
- [35] K. Ishikawa, K. Yoshikawa and N. Okada, Size Effects on the Ferroelectric Phase Transition in $PbTiO_3$ Ultrafine Particles, *Phys. Rev. B.* 37(10). 5852-5855 (1988).
- [36] A.C. Roy, D. Mohanta, COST EFFECTIVE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BARIUM TITANATE ($BaTiO_3$) AND LEAD TITANATE ($PbTiO_3$) NANOPARTICLES, ICOP 2009 - International Conference on Optics and Photonics CSIO, Chandigarh, India, 30 Oct. - 1 Nov. 2009.
- [37] R. Wongmaneerung, L. Srisombat, R. Yimnirun, S. Ananta, Potential of Nanocomposite Technique for Fabrication of Smart Ceramics, *Chiang Mai J. Sci.* 2009; 36(2) : 179-187.
- [38] K. Ishikawa, K. Nagareda, Size Effect on the Phase Transition in Ferroelectric Fine-Particles, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 32, February 1998, pp. S56 S58.
- [39] P. Sittiketkorn, S. Thountom, T. Bongkarn, Effect of Calcination Temperatures on Phase Formation and Microstructure of Lead Titanate Powders Synthesized via Combustion Technique, *NU Science Journal* 2008; 5(2): 143-150.
- [40] M.T. Sancho, Study of ferroelectric $PbTiO_3$ nanostructures deposited onto substrates and prepared by a novel microemulsion mediated synthesis, TESIS DOCTORAL, UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID, Leganés, Noviembre del 2009.
- [41] L. Pardo, J. Ricote, M. Alguero, M.L. Calzada, FERROELECTRIC MATERIALS BASED ON LEAD TITANATE, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain, 1999.
- [42] J. Moon, T. Li, C.A. Randall, J.H. Adair, Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method, *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No.1, Jan 1997.
- [43] S.G. Moorthy, F.J. Kumar, S. Balakumar, C. Subramanian, Growth of Lead Titanate Single Crystals and Their Characterization, *Journal of Korean Physical Society*, Vo .32 No., February 1998, pp, S1214-S1216.

- [44] S. Venkatesan, A. Vlooswijk, B.J. Kooi, A. Morelli, G. Palasantzas, J.T.M. De Hosson, B. Noheda, Monodomain strained ferroelectric PbTiO₃ thin films: Phase transition and critical thickness study, *Physical Review B*, vol.78, no.10, 104112, September 2008.
- [45] S.B. Ren, C.J. Lu, J.S. Liu, H.M. Shen, Y. N. Wang, Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO₃ thin film, *PHYSICAL REVIEW B VOLUME 54, NUMBER 20 15 NOVEMBER 1996-II*.
- [46] D. Rubi, A.H.G. Vlooswijk, B. Noheda, Growth of flat SrRuO₃ (111) thin films suitable as bottom electrodes in heterostructures, *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 6, 1904-1907 (2009).
- [47] A.H.G. Vlooswijk, B. Noheda, G. Catalan, A. Janssens, B. Barcones, G. Rijnders, D.H.A. Blank, S. Venkatesan, B. Kooi and J.T.M. De Hosson ? ?Smallest 90 degrees domains in epitaxial ferroelectric films?, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, 112901 (2007).
- [48] S.H. Zhang, L.Y. Xiang, Y.Q. Rui, Progress in Research on Critical Size of Phase Transition in Ferroelectrics, *Journal of Inorganic Materials*, Vol. 22 No. 4, Jul.1, 2007.
- [49] L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S.P. Palto, A. V. Bune, P. A. Dowben, "Two-Dimensional Ferroelectrics"(2000). Stephen Ducharme Publications. Paper 51.
- [50] J. Junquera, O. Dieguez, K.M. Rabe, Ferroelectricity and tetragonality in perovskite ultra thin films, *Fundamental Physics of Ferroelectrics 2004*, Colonial Williamsburg, VA February 8-11, 2004.
- [51] T. Yu, Z. X. Shen, W. S. Toh, J. M. Xue, J. Wang, Size effect on the ferroelectric phase transition in SrBi₂Ta₂O₉ nanoparticles, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 94, NUMBER 1, 1 JULY 2003*.
- [52] X.Y. Lang, Q. Jiang, Size and interface effects on Curie temperature of perovskite ferroelectric nanosolids, *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9:595-603; Springer 2006.
- [53] Q.Jiang, X.F. Cui, M. Zhao, Size effects on Curie temperature of ferroelectric particles, *Appl. Phys. A* (2002), *Materials Science & Processing*.

- [54] W. Yuguo, Z. Weilie, Z. Peilin, Size effect of ferroelectrics particles, SCIENCE IN CHINA (Series A), June 1995.
- [55] M.D.Glinchuk, A.N.Morozovskaya, Effect of surface tension and depolarization field on ferroelectric nanomaterials properties, Institute for Problems of Materials Science, NASc of Ukraine, Krjijanovskogo 3, 03680 Kiev-142, Ukraine.
- [56] Y. Liu, G. Xua, C. Songa, Z. Rena, G. Hana, Y. Zheng, First-principles study of elastic properties in perovskite PbTiO_3 , ELSEVIER, Materials Science and Engineering A 472 (2008) 269-272.
- [57] L. Yong, N. Hong, X. Gang, S.C. Lu, H.G. Rong, Z. Yao, Phase transition in PbTiO_3 under pressure studied by the first-principles method, ELSEVIER, Physica B 403 (2008) 3863-3866.
- [58] Y. Duan, H. Shi, L. Qin, Studies of tetragonal PbTiO_3 subjected to uniaxial stress along the *c*-axis, IOP PUBLISHING, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 175210 (5pp).
- [59] A. Sani, M. Hanfland, D. Levy, Pressure and Temperature Dependence of the Ferroelectric - Paraelectric Phase Transition in PbTiO_3 , Journal of Solid State Chemistry 167, 446-452 (2002).
- [60] W.Y. Xu, Giant Static Dielectric Constant of Strained PbTiO_3 , CHIN.PHYS.LETT.Vol.26,No.1(2009)016801.
- [61] D.R.Rosales, R.Z. Ulloa, O.P. Martínez, ¿TRANSICION DE FASE DEL FERROELECTRICO PbTiO_3 A BAJA TEMPERATURA? UN ESTUDIO EPR, REVISTA CUBANA DE FISICA, Vol.19, No.2, 2002.
- [62] D. Damjanovic, Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials, The Science of Hysteresis, Volume 3; (Eds.); Elsevier (2005).
- [63] Á.A. Barba, Study of ferroelectric PbTiO_3 nanostructures deposited onto substrates and prepared by a novel microemulsion mediated synthesis, TESIS DOCTORAL, UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID - Instituto de Química y Materiales, Leganés, 2009.

- [64] B.Jimenez, J.M. Vicente, Coeficientes elásticos en cerámicas de titanato de plomo en las proximidades de la transición de fase, BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO.
- [65] C. Conrady, J.T. de Pablo, J.M. Israel, U.F.B. La Roche ,A.M. Nazar, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas,Curso: ID42A,Profesor : Mauricio Pilleux, Memorias Ferroelectricas;,7 de septiembre de 1999.
- [66] H. Kleinert, Critical Properties of ϕ^4 -Theories, World Scientific (Singapore, 2001).
- [67] R.L. Noda, A.P. Barranco, F.C. Piñar, CONDUCTIVIDAD Y TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS FERROELECTRICOS, REVISTA CUBANA DE FISICA, Vol. 19, No. 2, 2002.
- [68] J.R. Santamaría, RELACIONES MICROESTRUCTIIRA-PROPIEDADES FERROPIEZOELÉCTRICAS EN CERÁMICAS DE TITANATO DE PLOMO MODIFICADO, Memoria presentada en el INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS, 1994.
- [69] W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, and B. D. Qu, Phys. Rev. B 50, 698 1994; C. L. Wang and S. P. Smith, J. Phys.: Condens. Matter 7, 7163 1995; S. Li, J. A. Eastman, J. M. Vetrone, C. M. Foster, R. E. Newnham, and L. E. Cross, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, 5169 1997.
- [70] G. Wang, W. L. Zhong, and P. L. Zhang, Phys. Rev. B 51, 17235 1995.
- [71] REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 84, JANUARY MARCH 2012.
- [72] M.C. Ruíz, E.B. Díaz, Mecánica de Estructuras: Resistencia de Materiales, Edicions UPC, Barcelona, 2003.
- [73] D.L. Cachón, Desarrollo de un sistema de medida de la magnetostricción de cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido, Tesina de Licenciatura, Universidad de Oviedo, Oviedo, 2009. Recuperada de la pagina web: <http://es.scribd.com/doc/54124537/Desarrollo-de-un-sistema-de-medida-de-la-magnetostriccion-de-cintas-obtenidas-por-enfriamiento-ultrarrapido>

- [74] T. Koyama and H. Onodera, Phase-Field Simulation of Ferroelectric Domain Microstructure Changes in $BaTiO_3$, *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 5 (2009) pp. 970 to 976.
- [75] S. P. Zubko, A Model of the Size Effect in a Ferroelectric Thin Film under Conditions of the Phase Transition, *Physics of the Solid State*, 2010, Vol. 52, No. 12, pp. 2565-2569.
- [76] Z. Wei, W.Y.Xu, Z.P. Li, Size Driven Ferroelectric-Paraelectric Phase Transition from the Surface Energy Viewpoint, *CHIN.PHYS.LETT.* Vol. 20, No 17 (2003) 1134.
- [77] T.R. Shrout, S.J. Jang, Relaxor Ferroelectrics for Electrostrictive Transducer, ONR Grant No. N00014-90-J-4077, Quarterly Report, Materials Research Laboratory Penn State University University Park, PA 16802, 1992.
- [78] Y.M. Shkel, D.J. Klingenberg, Material parameters for electrostriction, *American Institute of Physics, J. Appl. Phys.* 80 (8), 15 October 1996.
- [79] R. Pirc, R. Blinc, V. S. Vikhnin, Effect of polar nanoregions on giant electrostriction and piezoelectricity in relaxor ferroelectrics, *PHYSICAL REVIEW B* 69, 212105 (2004).
- [80] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, G.S. Svechnikov, and S.V. Kalinin, Mesoscopic mechanism of the domain wall interaction with elastic defects in uniaxial ferroelectrics, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113, 187203 (2013).
- [81] L.H. Hong and L.Q. Chen, Three-Dimensional Computer Simulation of Ferroelectric Domain Formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [3] 492-500 (1998).
- [82] S. Nambu and D.A. Sagala, Domain formation and elastic long-range interaction in ferroelectric perovskites, *Phys. Review B*, Vol.50, No.9, 1 Sep. 1994-I.
- [83] N. Shigeharu, N. Fumihiko, S. Yoshiko and I. Michio, Change from Metaestable Cubic to Stable Tetragonal Form of Submicron Barium Titanate, *Bolletin of Chemical Society of Japan*, Vo. 47(5), 1168-1171 (1974).
- [84] H.C. Pedersen and D.J. Webb, Fundamental characteristics of space-charge waves in photorefractive sillenite crystals, Vol. 15, No. 10/October 1998/*J. Opt. Soc. Am. B* 2573.

- [85] S.L. Hwang and I.W. Chen, Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept, *J Am Cerom SOC*, 73 [I I] 3269-77 (1990).
- [86] A. Kvasov and A. K. Tagantsev, Positive effective Q_{12} electrostrictive coefficient in perovskites, *J. Appl. Phys.* 112, 094106 (2012).
- [87] A.S. Sidorkin, *DOMAIN STRUCTURE IN FERROELECTRICS AND RELATED MATERIALS*, Cambridge International Science Publishing, UK, 2006.
- [88] Mickaël Lallart, *FERROELECTRICS AND APPLICATIONS*, Intech Open Access Publisher, 2011.