

SOBRE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS EN MATERIALES, RELACIONADAS POR LA SIMETRIA; LAS BORACITAS UN EJEMPLO TIPICO

A. Guillermo Castellanos Guzmán

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica
Apartados Postales 51 y 216. Tonantzintla. 72000 Puebla, Pue.

RESUMEN

Se describen brevemente algunas propiedades tensoriales de los cristales polares con base en la simetría cristalina. Se presentan las características experimentales de los efectos piroeléctrico y ferroeléctrico y se hace la distinción entre un ferroeléctrico propio e impropio. Un caso específico de los ferroeléctricos impropios se analiza en detalle. Finalmente, se consideran aplicaciones específicas de los materiales polares.

ABSTRACT

We describe, briefly, symmetry-related property tensors in polar crystals, and some experimental characteristics of the pyroelectric and ferroelectric effects are presented. A distinction is made between proper and improper ferroelectrics analyzing in detail a typical example of the latter. Finally, some specific applications of polar materials are explored.

I. INTRODUCCION Y DEFINICIONES

Ciertos materiales tienen la propiedad de exhibir una polarización permanente, aun en la ausencia de un campo eléctrico externo, y por tal motivo son conocidos como cristales polares. Invocando el principio de Neumann es posible anticipar cuáles de los 32 grupos punto, o clases de simetría, en que la cristalografía macroscópica divide a todos los sólidos cristalinos, pueden poseer propiedades polares. Es útil recordar que, por definición, una dirección polar en un cristal es aquella cuyo extremo $[uvw]$ no está relacionado simétricamente con su extremo opuesto $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$, de aquí que 11 de los grupos puntos que se caracterizan por tener un centro de simetría no puedan poseer tales propiedades. Por ejemplo, si una tensión uniforme se aplica a un cristal centrosimétrico, el pequeño desplazamiento de carga resultante se distribuye simétricamente alrededor del centro de simetría en forma tal que se produce una compensación total de desplazamientos. Por el contrario, si en las restantes 21 clases se alinea un vector a lo largo de una de las direcciones polares, la simetría del grupo punto correspondiente opera sobre de él generando una forma de vectores a lo largo de $\langle uvw \rangle$ (Fig. 1). Aplicando estas consideraciones a los 21 grupos no-centrosimétricos se deduce que en 11 de ellos la resultante de esta forma de vectores es cero. Los restantes 10 grupos punto, para los cuales tal resultante no se anula, son los grupos polares^(1,2).

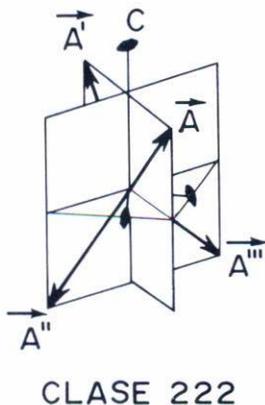


Fig. 1 Dado un vector \vec{A} , a lo largo de $[uvw]$ en el grupo punto 222, la simetría requiere la presencia de los otros tres vectores \vec{A}' , \vec{A}'' , \vec{A}''' . La resultante de la forma de vectores $\langle uvw \rangle$ es nula y por tanto este grupo punto no es un grupo polar (según Bloss⁽²⁾).

La polarización permanente de los grupos polares se debe a que la celda cristalina unitaria contiene un cierto número de momentos dipolares elementales, los cuales definen un eje privilegiado llamado eje único o eje polar (único en el sentido de que es invariante bajo todas las operaciones de simetría del cristal). En condiciones de equilibrio la polarización permanente, que en adelante denominaremos polarización espontánea, \vec{P}_s , ya que existe en la ausencia de un campo aplicado, no es por lo general observable. Esto se debe a que es compensada por portadores de carga libre que alcanzan las superficies del cristal por conducción a través del mismo, o bien por cargas dispersas atraídas de los alrededores. Los momentos dipolares, sin embargo, dependen de las dimensiones de la red cristalina, de aquí que al calentar, o enfriar, uniformemente al cristal la magnitud de \vec{P}_s cambia y las superficies del cristal adquieren una carga observable, la que es opuesta en signo para el calentamiento y enfriamiento del cristal. Estos hechos han dado origen al nombre de "cristal piroeléctrico"⁽³⁾ con que se conoce alternativamente a los cristales polares. Las consideraciones de simetría esbozadas en párrafos anteriores permiten deducir los 10 grupos polares en los que puede existir teóricamente la piroelectricidad. Estos son:

1	2	3	4	6
m	mm2	3m	4mm	6mm

Es claro que los ejes de simetría (2,3,4,6) de estas clases son ejes únicos. Así, el vector \vec{p} , que representa al efecto piroeléctrico, está orientado a lo largo de estos ejes. Esto no significa, sin embargo, que un eje único sea un requisito para la existencia de la piroelectricidad, como puede verse por ejemplo de la clase m, en la cual \vec{p} puede estar orientado en cualquier dirección en el plano reflector, o bien en el grupo 1 donde no existe restricción alguna en la dirección que puede tener \vec{p} .

Es obvio, por otra parte, que si la celda unitaria elemental de un cristal posee un momento dipolar eléctrico, este pueda ser modificado por cualquier fuerza externa que logre dilatar a la celda unitaria. Dependiendo de la naturaleza de la fuerza externa de excitación obtendremos una serie de propiedades cristalinas estrechamente relacionadas. Así, por ejemplo, la aplicación de una tensión uniforme a un cristal no-centro-

simétrico produce una polarización eléctrica e, inversamente, la aplicación de un campo eléctrico provoca una deformación del cristal. Este efecto es conocido como el efecto piezoelectrico⁽⁴⁾.

Salvo el grupo punto 432, que aun careciendo de un centro de simetría posee otros elementos que equivalen a éste⁽²⁾, las 20 clases no centrosimétricas pueden exhibir la piezoelectricidad.

Por otra parte, en algunos cristales polares es posible invertir o reorientar a la polarización espontánea, \vec{P}_s , con un campo eléctrico aplicado de suficiente intensidad. Tal fenómeno es conocido como ferroelectricidad^(5,6,7). Es decir, los ferroeléctricos son un subgrupo de los piroeléctricos cuya polarización puede ser invertida o reorientada por un campo eléctrico externo.

En resumen: Los 20 grupos no centrosimétricos son todos piezoelectricos; sólo 10 de estos grupos son piroeléctricos (simultáneamente piezoelectricos), y sólo algunos de estos últimos son ferroeléctricos (simultáneamente piezoelectricos y piroeléctricos).

Contrariamente a lo que sucede con la piezoelectricidad y la piroelectricidad, no es posible establecer a priori, con base en la simetría, cuál cristal polar puede exhibir el efecto ferroeléctrico; esto es algo que debe determinarse experimentalmente, como veremos más adelante.

La larga serie de propiedades que exhiben los materiales polares en función de la naturaleza de la fuerza de excitación que las producen ha dado origen al término genérico "ferroicos"⁽⁸⁾ con que actualmente tiende a conocerseles. Aunque en este artículo nos limitaremos a los efectos ferroeléctrico y piroeléctrico, en la Tabla I se listan varias de tales propiedades, en virtud de que están relacionadas con las que aquí tratamos.

Históricamente, de los tres fenómenos dieléctricos que hemos mencionado, el primero en ser observado fue la piroelectricidad. Si bien el nombre fue propuesto por Brewster hasta 1824, Teofrasto (372-285 A.C.) conocía ya el lincurio, piroeléctrico que los griegos suponían era la orina petrificada del lince. El lector interesado puede consultar el libro de Lang⁽⁹⁾ que detalla los 2000 años de historia de la piroelectricidad. La piezoelectricidad, por su parte, fue descubierta por los hermanos P. y J. Curie⁽¹⁰⁾ en 1880 durante sus intentos de caracterizar cuantitativa-

TABLA I

FERROICOS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS (Según R.E.Newnham y L.E.Cross 1976, *Ferroelectrics* 10 p.269)

CLASE DEL FERROICO	PROPIEDAD	FUERZA DE EXCITACION	EJEMPLOS
<i>Primario</i>			
Ferroeléctrico	Polarización espontánea	Campo eléctrico	BaTiO ₃
Ferroelástico	Deformación espontánea	Tensión mecánica	Pb ₃ (PO ₄) ₂
Ferromagnético	Magnetización espontánea	Campo magnético	Fe ₃ O ₄
<i>Secundario</i>			
Ferrobilétrico	Susceptibilidad dieléctrica	Campo eléctrico	SrTiO ₃ (?)
Ferrobimagnético	Susceptibilidad magnética	Campo magnético	NiO
Ferrobilástico	Cedencia elástica	Tensión mecánica	SiO ₂
Ferroelastoelectrico	Coefficientes piezoelectricos	Campo eléctrico y tensión mecánica	NH ₄ Cl
Ferromagnetoelástico	Coefficientes piezomagnéticos	Campo magnético y tensión mecánica	CoF ₂
Ferromagnetoeléctrico	Coefficientes magnetoeléctricos	Campos eléctrico y magnético	Boracita Ni-I

mente al efecto piroeléctrico. Apenas en 1920, Valasek descubría la ferroelectricidad⁽¹¹⁾ en la sal de Rochelle ($\text{NaK C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); un cristal que por varios años permaneció como el único ejemplo de un ferroeléctrico. En la literatura europea el efecto se conocía como Seignette-electricidad, en honor del investigador francés que preparara por vez primera esa sal en La Rochelle, Francia, alrededor de 1655⁽⁷⁾.

A pesar de su antigüedad, la piroelectricidad permaneció por mucho tiempo relegada a demostraciones de laboratorio. Fue un artículo aparecido en 1956⁽¹²⁾, pero véase también la Ref. 13, sugiriendo el uso de cristales piroeléctricos para detectar radiación en el infrarrojo, el que revivió el interés en este fenómeno; interés que ha venido creciendo constantemente en vista de esta y otras muchas aplicaciones del efecto que detallaremos en la sección IV de este artículo.

Por otro lado, con el descubrimiento de toda una familia de compuestos ferroeléctricos en 1935⁽¹⁴⁾, el fenómeno de la ferroelectricidad dejó de considerarse un caso aislado en la naturaleza. De hecho, en 1955 se comprobó que este fenómeno no estaba limitado a cristales orgánicos sino que ocurría también en cristales inorgánicos⁽¹⁵⁾. A la fecha el número de cristales ferroeléctricos es muy elevado, y sus representantes químicos pueden encontrarse entre los tartratos, fosfatos, arsenatos, óxidos dobles, sulfatos, boratos, nitratos, nitruros, polímeros, etc.

La necesidad de cristales con propiedades ópticas no lineales, ocasionada por el advenimiento del láser, es una de las varias razones que han impulsado la investigación en los ferroeléctricos.

II. ALGUNAS CARACTERISTICAS DE LOS CRISTALES FERROELECTRICOS-PIROELECTRICOS

Un ferroeléctrico se caracteriza por tener una temperatura de transición, T_c , arriba de la cual el cristal cesa de ser ferroeléctrico y su comportamiento dieléctrico es normal aunque, por lo general, el valor de la constante dieléctrica es elevada. Debajo de la temperatura de transición, un cristal ferroeléctrico se divide en una estructura de dominios, los cuales pertenecen a la misma clase polar de simetría cristalina, pero en cada uno de ellos el vector de polarización, \vec{P}_s , tiene di-

ferente orientación. La Fig. 2a ilustra tal estructura de dominios, como se observa experimentalmente en un cristal ferroeléctrico típico en la fase polar. La división en dominios da por resultado una compensación casi total de la polarización, de manera que a lo largo de una dirección dada la resultante de \vec{P}_s es muy débil o nula. Las fronteras separando a los diferentes dominios se conocen como paredes de dominios, las cuales son de un espesor de una a varias separaciones de la red cristalina⁽¹⁶⁾. Al aplicar un campo eléctrico al cristal, el campo actúa directamente sobre estas paredes moviéndolas lateralmente hasta que el cristal consiste de una sola región en la cual la polarización está orientada en el mismo sentido (Fig. 2b). Paralelamente a la dirección del campo eléctrico, la polarización es, digamos, $+P_r$. Si se aplica ahora un campo eléctrico de signo opuesto, y de una intensidad mayor que un cierto valor llamado campo coercitivo, E_c , se logrará invertir en 180° el sentido de la polarización (Fig. 2c). El campo puede invertir a la polarización al ocasionar un desplazamiento relativo de los átomos del cristal convirtiéndolo en su gemelo eléctrico. La polarización exhibe, por tanto, un lazo de histéresis en función del campo eléctrico (Fig. 3).

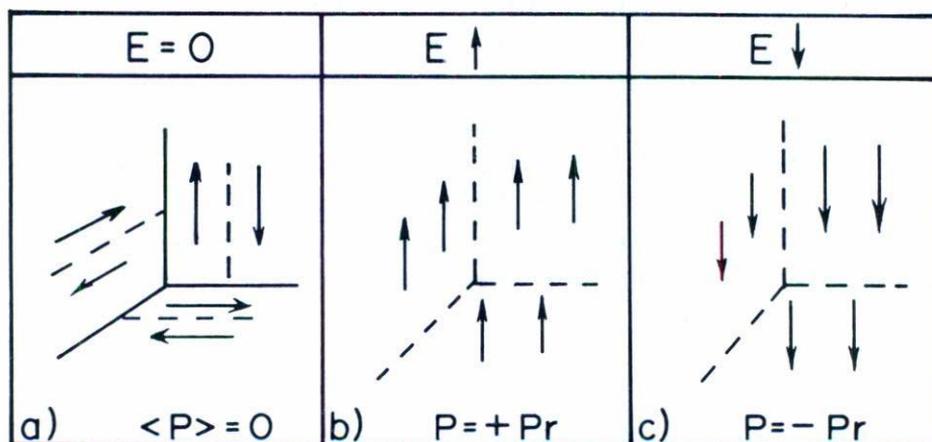


Fig. 2 Dominios ferroeléctricos e inversión de la polarización por un campo eléctrico.

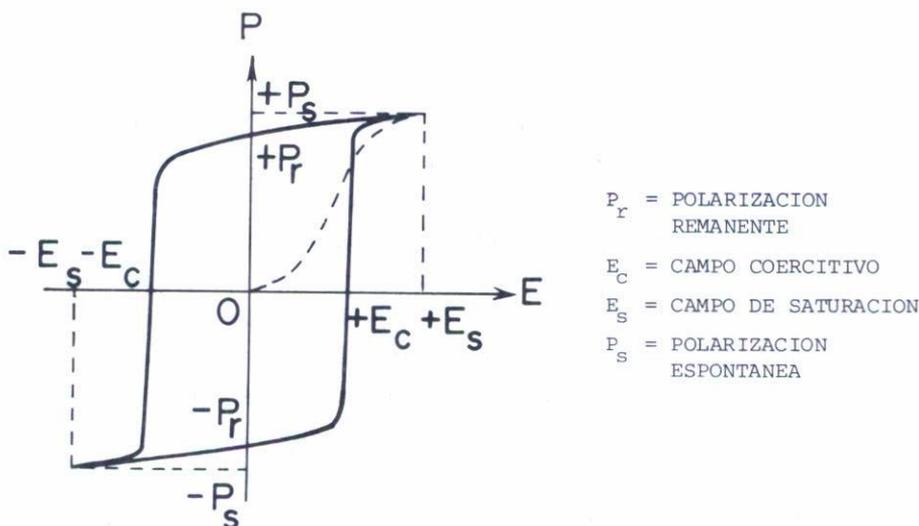


Fig. 3 Lazo de histéresis ferroeléctrico.

Un cambio de fase ferroeléctrica representa una clase especial de una transición de fase estructural denotada por la aparición de una polarización espontánea. Puesto que el surgimiento de \vec{P}_s a la temperatura de transición, T_c , es causado por la formación de dipolos, o por el ordenamiento de los ya existentes, no es sorprendente que la estructura cristalina cambie a la temperatura de transición. De hecho, en los ferroeléctricos se presenta la variedad más grande de transiciones de fase conocida. Un ejemplo clásico es el del titanato de bario ($BaTiO_3$) que es el cristal más estudiado entre los ferroeléctricos⁽⁵⁾. Al enfriar el cristal desde la fase cúbica de alta temperatura (arriba de $120^\circ C$) se observan las siguientes fases:

	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Grupo punto	m 3 m	4 m m	m m 2	3 m
		$\xrightarrow{120^\circ C}$	$\xrightarrow{5^\circ C}$	$\xrightarrow{-90^\circ C}$
	(no polar)	(polar)	(polar)	(polar)

El eje polar en las fases II, III y IV es $[001]$, $[011]$ y $[111]$, respectivamente.

La variedad de transiciones de fase observada en los ferroeléctricos ha dado lugar a varios tipos de interpretaciones teóricas sobre su carácter. No podemos profundizar sobre este tema y sugerimos al lector interesado consultar el excelente artículo de Micheron⁽¹⁷⁾ o el libro de Lines y Glass⁽⁷⁾. Nos limitaremos a señalar que según el método de investigación utilizado existe la siguiente clasificación de las transiciones de fase ferroeléctricas:

- 1) *Transiciones estructurales*⁽¹⁸⁾. Basada únicamente en el cambio de estructura que sufre el cristal de una fase que por lo general no es polar a otra polar. Este modelo nos permite distinguir tres diferentes clases de materiales ferroeléctricos según la magnitud calculada de \vec{P}_s y del tipo de desplazamientos atómicos involucrados en la inversión de la polarización. De esta forma, un ferroeléctrico "unidimensional" es aquél en el que los desplazamientos atómicos son paralelos al eje polar en la inversión de \vec{P}_s . Los valores de la polarización son mayores de 25×10^{-2} Coul m^{-2} para estos materiales.

En los ferroeléctricos "bidimensionales" los desplazamientos atómicos se efectúan en un plano conteniendo al eje polar y los valores de \vec{P}_s caen en un rango de 3 a 25×10^{-2} Coul m^{-2} . Finalmente, un ferroeléctrico "tridimensional" es aquél en el cual la inversión de \vec{P}_s involucra desplazamientos atómicos en todas las direcciones. La polarización en estos materiales tiene un valor límite de 5×10^{-2} Coul m^{-2} .

- 2) *Transiciones orden-desorden y por desplazamiento*. La distinción entre los dos tipos se basa en que arriba de la temperatura de transición la fase es no polar en un sentido macroscópico para el caso de orden-desorden, en tanto que es microscópicamente no polar para el tipo por desplazamiento.
- 3) *Transiciones continuas (de segundo orden) y discontinuas (de primer orden)*. En una transición de segundo orden la polarización, \vec{P}_s , va a cero en forma continua, en tanto que en la de primer orden \vec{P}_s sufre una discontinuidad a la temperatura de transición.

Otro rasgo distintivo de los ferroeléctricos es el comportamiento de la constante dieléctrica, ϵ_r , en función de la temperatura. Experimentalmente se observan dos tipos de comportamiento:

- i) La magnitud de ϵ_r es por lo general elevada a la temperatura ambiente.

Al calentar el cristal ϵ_r aumenta monótonicamente hasta alcanzar un máximo en T_c , temperatura a la cual la constante dieléctrica sufre una anomalía, disminuyendo continua o discontinuamente de acuerdo al tipo de transición que ocurra. Arriba de la temperatura de transición ϵ_r mantiene un valor alto y sigue una ley de Curie, de la forma

$$\epsilon_r \cong \frac{C}{T - T_c} \quad (T_c < T < T_f) \quad ,$$

donde C es una constante llamada de Curie y T_f la temperatura de fusión.

Ejemplos de este tipo son el titanato de bario en el cual ϵ_r a 28°C (paralela al eje ferroeléctrico) tiene un valor aproximadamente de 600 y un máximo de 9000 en T_c ⁽¹⁹⁾, y la sal de Rochelle para la cual ϵ_r (paralela al eje ferroeléctrico) tiene una magnitud de 200 a 15°C, alcanzando un máximo de aproximadamente 5000 en T_c . (Nótese que la sal de Rochelle presenta dos temperaturas de transición, sólo dentro de las cuales el cristal es ferroeléctrico ⁽⁴⁾: $T_{c1} = -20^\circ\text{C}$ y $T_{c2} = +24^\circ\text{C}$. Ambas transiciones son de un estado ferroeléctrico a otro no polar, lo que contrasta con la situación del titanato de bario, donde ya vimos que sólo la transición a 120°C es de este tipo).

- ii) En este caso, la magnitud de ϵ_r a temperatura ambiente es mucho menor que la del tipo (i). En la temperatura de transición no se presenta una marcada anomalía de la constante dieléctrica, ni ésta sigue una ley de Curie arriba de T_c . Representantes de este tipo de comportamiento son: el molibdato de gadolinio, **GMO**, con ϵ_r (paralela al eje ferroeléctrico) ≈ 10 a temperatura ambiente y un máximo de 12 aproximadamente en T_c , y las boracitas sobre las que hablaremos en la sección siguiente.

Obviamente, la magnitud de la polarización espontánea difiere en los dos casos. Típicamente P_s para el tipo (i) es del orden de $26 \times 10^{-2} \text{ Coul m}^{-2}$ (**BaTiO₃**), en tanto que para el caso (ii) $P_s \approx 0.20 \times 10^{-2} \text{ Coul m}^{-2}$ (**GMO**).

La clasificación anterior es muy general y un tanto arbitraria, pero la hemos hecho así para hacer resaltar características básicas de una división actual que existe de los ferroeléctricos, a saber: ferro-

eléctricos propios e impropios. De acuerdo a esta división^(20,21), un ferroeléctrico propio es aquel cuyo parámetro de orden en la transición de fase ferroeléctrica es la polarización, con las características experimentales descritas para el tipo (i). Por otra parte, un ferroeléctrico impropio es aquel cuyo parámetro de orden en la transición no es la polarización sino que ésta surge como un fenómeno secundario excitado por el verdadero parámetro de orden (tipo (ii)).

Algunos autores (por ejemplo Lines y Glass, 1979) prefieren utilizar el término "extrínseco" al referirse a un ferroeléctrico impropio.

El interés actual sobre los ferroeléctricos impropios se debe por una parte a que la ausencia de una anomalía dieléctrica es muy útil en aplicaciones piroeléctricas, y por la otra, a que permiten probar los diferentes modelos teóricos propuestos para explicar tal fenómeno. Pásemos ahora a describir un ejemplo de los ferroeléctricos impropios.

III. LAS BORACITAS: EJEMPLO DE UN PIROELECTRICO-FERROELECTRICO IMPROPIO

Las boracitas son compuestos con fórmula química $Me_3B_7O_{13}X$, donde Me es un metal divalente Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ó Cd y X es un halógeno Cl, Br ó I. Ocasionalmente X puede ser OH, S, Se ó Te, y el metal Li monovalente. Esta gran familia de compuestos (más de 28 miembros) toma su nombre del mineral $Mg_3B_7O_{13}Cl$ al que todos son isoestructurales e isomorfos. Por brevedad, nos referiremos en adelante a una boracita citando sólo los símbolos del metal y del halógeno, i.e., Mn-Cl = $Mn_3B_7O_{13}Cl$, etc.

El interés en estos materiales ha existido desde hace mucho tiempo debido a sus características peculiares tanto físico-químicas como cristalográficas, siendo la boracita natural, Mg-Cl, la más estudiada entre ellos. Ello se debe principalmente a que existe en forma natural, pues no fue sino hasta 1965 en que Schmid⁽²²⁾ logró sintetizar, por vez primera, monocristales de la mayoría de los miembros de la familia por medio de reacciones en la fase de vapor. Así, encontramos que los primeros reportes sobre la piroelectricidad en la boracita Mg-Cl se remontan aproximadamente a 1790, cuando Häüy observó por primera vez este efecto⁽²³⁾.

El fenómeno fue estudiado en detalle por Hankel⁽²⁴⁾, Mack, Friedel y Curie⁽²³⁾. Por otra parte, la piezoelectricidad fue descubierta en Mg-Cl por los hermanos Curie⁽¹⁰⁾, en tanto que su carácter ferroeléctrico fue motivo de controversia por muchos años^(25,26). La ferroelectricidad en una boracita sintética fue probada en forma indiscutible por vez primera en 1964 por Ascher *et al.*⁽²⁷⁾

A partir de 1966, por una parte dada la disponibilidad de monocristales de estos compuestos, y por la otra debido al descubrimiento por Ascher *et al.*⁽²⁸⁾ del fenómeno de la ferromagnetolectricidad (i.e., la coexistencia de la ferroelectricidad y un débil ferromagnetismo a la misma temperatura, cf. Tabla I) en la boracita de Ni-I, el trabajo de investigación sobre estos materiales se revivió enormemente. Sin embargo, cabe señalar que aún restan muchos miembros de esta familia cuyas propiedades no han sido exploradas.

En este artículo limitaremos nuestra atención a una tríada de boracitas estrechamente relacionadas, en la cual Mn es el metal más común, i.e., Mn-Cl, Mn-Br y Mn-I.

Estudios estructurales de las boracitas^(29,30,31,32) han demostrado que éstas sufren una secuencia de transiciones de fase en función de la temperatura. Existe, para todas, una fase de alta temperatura que es cúbica; con grupo punto $\bar{4}3m$, grupo espacial $F\bar{4}3c$, por tanto piezoeléctrica. Al reducir la temperatura, en la mayoría de las boracitas la estructura cúbica se transforma a una ortorrómbica, con grupo punto $mm2$, grupo espacial $Pca2$, que es un grupo polar y por tanto piroeléctrico. En algunos de estos compuestos el enfriamiento posterior ocasiona nuevas transiciones de fase, de ortorrómbica a monoclinica (grupo punto m , con el grupo espacial no estando aún determinado en forma inequívoca aunque se ha propuesto que es el Pa ⁽³³⁾) y de ésta a triclinica con grupo espacial $R\bar{3}c$ y grupo punto $3m$. La gama de temperaturas de transición es muy variada: de 60 a 800°K de acuerdo a la composición. La Tabla II lista las temperaturas de transición y las correspondientes transformaciones estructurales de algunas boracitas.

TABLA II

TEMPERATURAS DE TRANSICION, T_c , DE ALGUNAS BORACITAS
 (Segun Hans Schmid en *Magnetolectric interaction
 phenomena in crystals*, 1975 Gordon and Breach Sci.
 Pub.Londres, p.121)

BORACITA	TRANSICION DE FASE			
Cu-Cl	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{365\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Cu-Br	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{226\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Ni-Cl	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{610\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Ni-Br	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{398\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Ni-I	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{64\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Co-Cl	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{623\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	$\xleftrightarrow{538\text{ K}} m$ $\xleftrightarrow{468\text{ K}} 3m$ $\xleftrightarrow{22\text{ K}} m$
Co-Br	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{458\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Co-I	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{197\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Fe-Cl	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{609\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	$\xleftrightarrow{543\text{ K}} m$ $\xleftrightarrow{528\text{ K}} 3m$ $\xleftrightarrow{11.5\text{ K}} m$
Fe-Br	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{495\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	$\xleftrightarrow{405\text{ K}} 3m$ $\xleftrightarrow{15\text{ K}} m$
Fe-I	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{349\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	$\xleftrightarrow{203\text{ K}} m$ $\xleftrightarrow{191\text{ K}} 3m$ $\xleftrightarrow{30\text{ K}} m$ $\xleftrightarrow{218\text{ K}}$ $\xleftrightarrow{205\text{ K}}$
Mn-Cl	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{680\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Mn-Br	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{564/69\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	
Mn-I	$\overleftarrow{43m}$	$\xrightarrow{412\text{ K}}$	$\overrightarrow{mm2}$	

Por lo que respecta a las boracitas Mn-X sólo se han observado ópticamente las fases cúbica y ortorrómbica⁽³⁴⁾. Hay indicios de que estos cristales permanecen cristalográficamente ortorrómbicos hasta 4.2°K⁽³⁵⁾.

La estructura de la fase cúbica, que se acepta ser igual para todas las boracitas, se muestra en la Fig. 4. Esta consiste de un esqueleto tridimensional de átomos de oxígeno (O) y boro (B) dentro del cual se encuentran esparcidos los iones halógenos y metálicos. Los átomos de

boro y oxígeno forman grupos tetraédricos BO_4 y OB_4 ligados por enlaces B-O, en tanto que halógeno y metal forman subredes como se ilustra en la Fig. 5. El cambio a la fase ortorrómbica trae por consecuencia desplazamientos con respecto a las posiciones cúbicas, de la mitad de halógenos paralelos a un eje triple, digamos $[111]$, la otra mitad se desplazan paralelamente a otro eje triple, por ejemplo $[\bar{1}\bar{1}1]$. Los desplazamientos de los iones metálicos son paralelos a las direcciones cúbicas $[100]$. Estos desplazamientos ilustrados por flechas en la Fig. 5, permiten distinguir tres subredes: dos mutuamente perpendiculares en las cuales los iones metálicos efectúan movimientos anti-paralelos, en tanto que en la tercera subred, que es perpendicular a las dos anteriores, los desplazamientos son paralelos y su centro de gravedad es, por consecuencia, desplazado del centro del cubo. Por otra parte, el centro de gravedad de los halógenos es desplazado en la dirección opuesta, así la combinación de todos estos desplazamientos produce el dipolo-eléctrico. La celda primitiva ortorrómbica es la mitad de la celda cúbica centrada en las caras, con su eje "a" a lo largo del plano (110) sobre el cual se desplazan los halógenos; este plano contiene al eje doble de la fase ortorrómbica y obviamente el vector de polarización espontánea, \vec{P}_s , es paralelo a dicho eje. Existen por tanto seis posibles orientaciones para el vector \vec{P}_s .

Los ejes ortorrómbicos están relacionados a los ejes cúbicos convencionales como sigue:

$$\vec{a}_o = \frac{1}{2} (\vec{a}_c + \vec{b}_c) \quad ,$$

$$\vec{b}_o = \frac{1}{2} (-\vec{a}_c + \vec{b}_c) \quad ,$$

$$\vec{c}_o = \vec{c}_c \quad .$$

El eje \vec{c}_o debe coincidir con cualquiera de los tres ejes cúbicos, mientras que \vec{a}_o y \vec{b}_o deben alinearse a lo largo de $[110]$ cub.

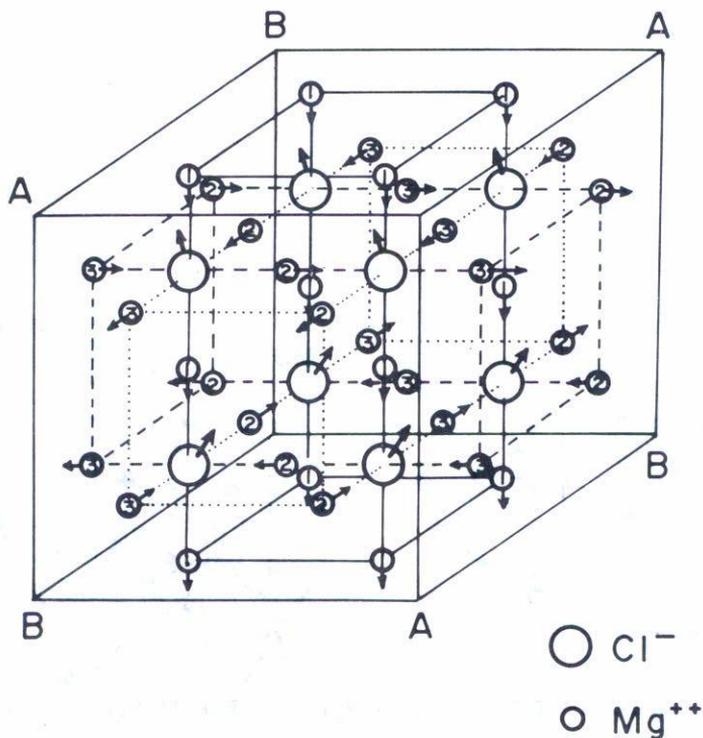


Fig. 5 Subredes de iones metálicos y halógenos en las boracitas, sin el esqueleto de B-O. Las flechas indican el cambio de posición de los iones en la fase ortorrómbica (según Schmid⁽³⁰⁾).

La celda unitaria ortorrómbica y su relación con la celda cúbica se muestran en la Fig. 6.

Cabe aquí aclarar un punto: En la discusión anterior hemos considerado que el esqueleto de oxígeno-boro permanece invariante, no contribuyendo en forma alguna a la polarización. Esta primera aproximación fue considerada válida por mucho tiempo. Sin embargo, la revisión de los cambios estructurales de la transición $\bar{4}3m \rightarrow mm2$ hecha por Dowty et al.⁽³²⁾ demostró que existen contribuciones importantes a la polarización espontánea provenientes de los desplazamientos de los grupos boro-oxígeno (véase también las Refs. 36 y 37).

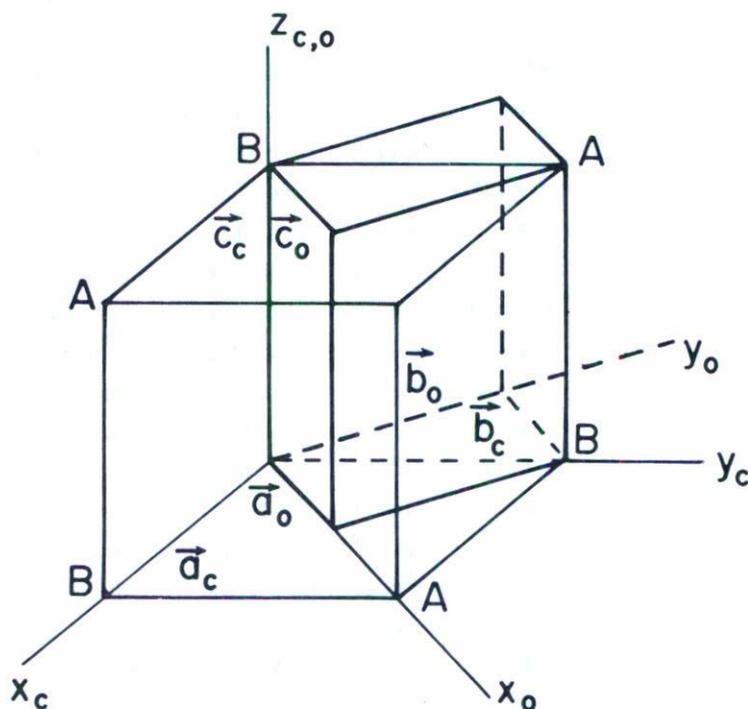


Fig. 6 Relación entre las celdas unitarias de las fases cúbica y ortorrómbica en las boracitas.

Pasamos ahora a mencionar algunas propiedades dieléctricas de las boracitas Mn-X. Pero antes, permítasenos señalar un aspecto importante para la evaluación correcta de las propiedades en las boracitas en general. Hemos dicho que debajo de la temperatura de transición un cristal polar se divide en dominios. Un requisito previo a la caracterización de tal cristal es lograr que éste consista de un solo dominio. Esta condición se obtiene, por lo general, calentando a la muestra arriba de T_c , bajo la acción de un campo eléctrico estático ($\mathcal{d}c$). Después de cierto tiempo en estas condiciones, se enfría lentamente a la muestra a través de la temperatura de transición, aún sujeta al campo, hasta lograr que la polarización apunte en una sola dirección, i.e., paralela al campo aplicado. Este proceso es llamado en inglés "poling", no habiendo encon-

trado un término apropiado en castellano hemos preferido no traducirlo para evitar posibles confusiones. En la mayoría de los casos, una vez obtenido el estado monodominio, éste es preservado al calentar el cristal, a menos que se pase la temperatura de transición donde la muestra se despolariza. Sin embargo, en varios casos esto no ocurre y el cristal se despolariza a temperaturas muy por debajo de T_c . Lo ideal en todo caso es observar visualmente si el proceso de "poling" ha sido efectivo y comprobar simultáneamente a la evaluación de una propiedad el estado monodominio de la muestra para evitar errores en los resultados, provocados por efectos parásitos provenientes de la despolarización del cristal. Por razones de simetría, esto no es posible en muchos ferroeléctricos y habría que recurrir a técnicas sofisticadas para revelar el patrón de dominios (ver, por ejemplo, Lines y Glass⁽⁷⁾, donde se analizan varias de estas técnicas). Por fortuna, la simetría de las boracitas las hace ópticamente biaxiales en el estado ferroeléctrico, lo que permite la observación directa de los dominios por medio del microscopio de polarización, pudiendo así cumplir con los dos requisitos anteriores. La importancia del control visual es evidente cuando sabemos que algunas boracitas requieren campos eléctricos hasta de 600 KV/cm para lograr el estado monodominio, y al observar las serias discrepancias que existen en las magnitudes reportadas en la literatura, por ejemplo, de la polarización espontánea evaluada sin control óptico con aquéllas en las que sí se efectuó dicho control. Estas últimas, cayendo dentro de los límites esperados por la teoría^(38,18).

Las propiedades piroeléctricas de las boracitas de Mn-X se muestran en la Fig. 7. El efecto piroeléctrico total ha sido evaluado utilizando el método de integración continua de la carga piroeléctrica⁽³⁹⁾. Cabe recordar que la polarización espontánea de un cristal se expresa comúnmente como el momento dipolar, $\vec{\mu}$, por volumen unitario:

$$\vec{P}_s = \frac{1}{V} \int \int \int \vec{\mu} d v \quad . \quad (1)$$

El efecto piroeléctrico es descrito por la razón de cambio de P_s al cambio de temperatura:

$$\vec{p} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_{E=X=0} \quad (2)$$

donde \vec{p} se conoce como el coeficiente piroeléctrico⁽⁹⁾. Las unidades de \vec{p} están dadas en $\text{Coul m}^{-2} \text{K}^{-1}$ y los subíndices E (campo eléctrico, Volts m^{-1}) y X (tensión elástica en N m^{-2}) indican las condiciones bajo las cuales la Ec. (2) es válida.

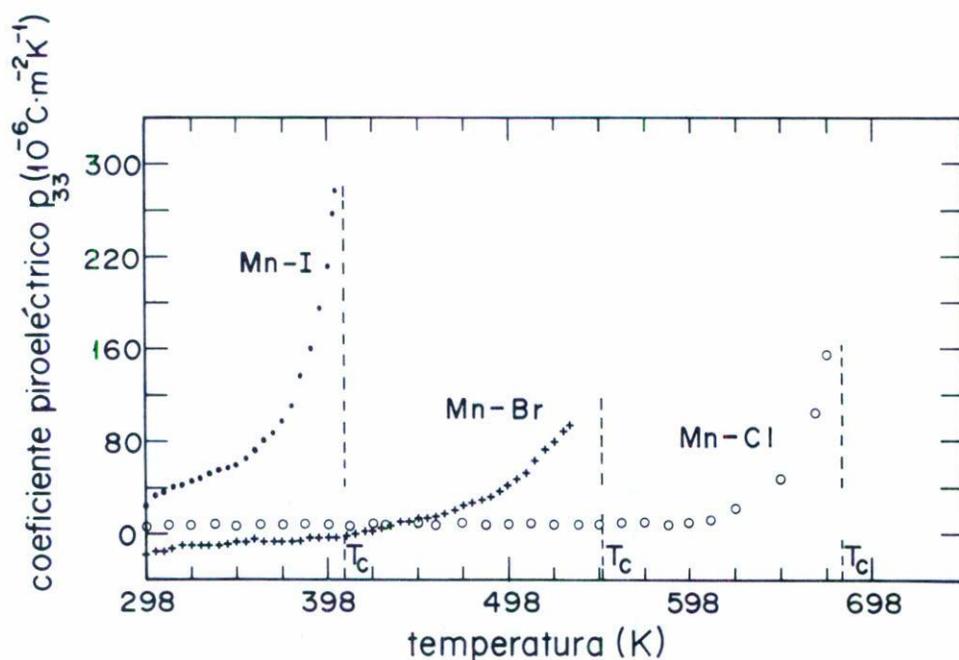


Fig. 7 Coeficientes piroeléctricos, p_3 , en función de la temperatura, de las boracitas Mn-X.

Dado que la piroelectricidad es una propiedad del equilibrio de un cristal, el coeficiente piroeléctrico se define en términos de variables termodinámicas. De acuerdo a la termodinámica clásica, el estado de equilibrio de un cristal queda definido por selección de un conjunto adecuado de variables termodinámicas. Si entre estas variables consideramos como variables independientes a la tensión X, al campo eléctrico E y a la temperatura T, para describir al sistema, luego las variables dependen-

tes, deformación x , desplazamiento eléctrico D y entropía S , quedan determinadas cuando las primeras trece cantidades son dadas (X es un tensor de rango 2, \vec{E} un tensor de rango 1 y T un tensor de rango cero). Utilizando los métodos de la termodinámica^(1,40,41) se demuestra que para un cambio de las variables independientes X , E , T , las ecuaciones de estado para las variables dependientes están dadas por las diferenciales exactas

$$dx_{ij} = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{kl}} \right)_{E,T} dX_{kl} + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k} \right)_{X,T} dE_k + \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T} \right)_{X,E} dT \quad , \quad (3)$$

$$dD_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial X_{jk}} \right)_{E,T} dX_{jk} + \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j} \right)_{X,T} dE_j + \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{X,E} dT \quad , \quad (4)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X_{ij}} \right)_{E,T} dX_{ij} + \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{X,T} dE_i + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X,E} dT \quad . \quad (5)$$

Haciendo uso de las leyes de la termodinámica y del potencial termodinámico adecuado, en este caso la función de energía libre de Gibbs, se demuestra que la matriz de coeficientes de lado derecho de las Ecs. (3) a (5) es simétrica respecto a la diagonal principal^(1,5), reduciendo así el número de propiedades únicas de nueve a seis. Tales ecuaciones resultan:

$$dx_{ij} = S_{ijkl}^{E,T} dX_{kl} + d_{kij}^T dE_k + \alpha_{ij}^E dT \quad , \quad (6)$$

\downarrow
 (Elasticidad)

\downarrow
 (Piezoelectricidad) efecto inverso

\downarrow
 (Expansión térmica)

$$dD_i = d_{ijk}^T dX_{jk} + \epsilon_{ij}^{X,T} dE_j + p_i^X dT \quad , \quad (7)$$

\downarrow
 (Piezoelectricidad) efecto directo

\downarrow
 Permitividad

\downarrow
 Piroelectricidad

una larga serie de mediciones para evaluar los coeficientes elásticos, térmicos y piezoeléctricos involucrados con tal efecto (véase la Ec. (9)).

En la Fig. 7 se observa que la magnitud del coeficiente piroeléctrico, p_3 , a temperatura ambiente en las boracitas Mn-X, aumenta en la secuencia Cl→Br→I. Por otra parte, la magnitud de la polarización espontánea, ver Tabla III, cae dentro de los límites establecidos por la teoría de los ferroeléctricos tridimensionales (Sección II inciso 1). Estos valores, y los complejos desplazamientos atómicos observados en las boracitas, las sitúan dentro de dicha clasificación. Un hecho notable que se observa en la Fig. 7 es que hay un cambio de signo del coeficiente piroeléctrico en la boracita de Mn-Br, aproximadamente a 413°K. Este fenómeno ha sido observado en muy pocos materiales^(43,44,45,46,47), para el cual no se ha encontrado una explicación satisfactoria. La inversión de signo de \vec{p} puede deberse a una nueva transición de fase o a una cancelación de los efectos piroeléctricos primario y secundario a la temperatura en cuestión⁽⁴³⁾. En el caso de Mn-Br, estudios de la birrefringencia en función de la temperatura y por análisis térmico diferencial⁽³⁴⁾ fallaron en revelar una transición de fase en la región de temperatura, donde se observa el cambio de signo del coeficiente piroeléctrico.

El comportamiento de la constante dieléctrica, ϵ_{33} , en función de la temperatura para las boracitas Mn-X medida por puente capacitivo a una frecuencia de 1 MHz, con una señal de prueba de 15 mV(rms) se muestra en la Fig. 8. Las características típicas del tipo (ii) de comportamiento mencionado en la Sección II son obvias y confirman el carácter impropio de estas boracitas (cf. Tabla III para valores de \vec{P}_S). Es notorio, sin embargo, que a la temperatura de transición, ϵ_{33} se comporta diferentemente en estas boracitas. En Mn-Cl la constante dieléctrica sufre un salto hacia abajo (al reducir la temperatura desde la fase cúbica), en tanto que en las otras dos composiciones el salto de ϵ_{33} es hacia arriba, siendo casi nulo para Mn-Br.

El comportamiento dieléctrico de Mn-I sólo había sido observado en otra boracita (viz. en Cu-Cl⁽⁴⁸⁾), aunque en fecha reciente también se notó en Ni-I⁽⁴⁹⁾.

TABLA III

ALGUNAS PROPIEDADES DIELECTRICAS Y TERMODINAMICAS DE LAS
BORACITAS Mn-X.

	Mn-Cl	Mn-Br	Mn-I
T_c (K)	684 \pm 2	549 \pm 2	407 \pm 2
P_s (a 298 K) (10^{-2} Cm $^{-2}$)	0.761 \pm 0.014	0.262 \pm 0.024	0.924 \pm 0.015
p_3 (a 298 K) (10^{-6} Cm $^{-2}$ K $^{-1}$)	7.83	17.88	25.4
ϵ_{33} (a 298 K)	8.9 \pm 10%	9.5 \pm 10%	10.1 \pm 10%
ρ (ohms-cm) dc (a 298 K)	1.25×10^{14}	3.24×10^{13}	2.5×10^{13}
Energía de la banda prohibida E_g eV.	0.68	0.53	0.77
C_p (Jmol $^{-1}$ K $^{-1}$)	1539.82 (a 683.8 K)	1176.14 (a 547.7 K)	630.7 (a 404.3 K)
ΔH_t (Jmol $^{-1}$)	5527 \pm 404	3196 \pm 141	1869 \pm 103
ΔS_t (Jmol $^{-1}$ K $^{-1}$)	8.09 \pm 0.60	5.84 \pm 0.25	4.63 \pm 0.25
Peso atómico del halógeno*	35.453	79.909	126.904
radio iónico del halógeno** A	1.81	1.96	2.20

* Basados en el peso del Carbono 12

** Basados en los radios iónicos de Ahren.

No existe una teoría general aplicable a todos los ferroeléctricos⁽⁷⁾, aunque la teoría dinámica de la red debida a Cochran⁽⁵⁰⁾ y Anderson⁽⁵¹⁾ ha logrado avances notables en este sentido. Muchas de las propiedades de estos materiales son explicadas con base en la teoría termodinámica^(7,41). Este tratamiento difiere, obviamente, para los casos mencionados de los ferroeléctricos propios e impropios. La teoría sobre los ferroeléctricos impropios debida a Dvorak y Petzelt⁽⁵²⁾ y a Gufan y Sakhnenko⁽⁵³⁾, directamente aplicable al caso de las boracitas, puede explicar los diferentes tipos de comportamiento dieléctrico que hemos descrito. Esto implica, sin embargo, un potencial termodinámico muy complicado, por lo que haremos uso de una versión simplificada de este potencial propuesto por el mismo Dvorak⁽²⁰⁾ para analizar los resultados experimentales.

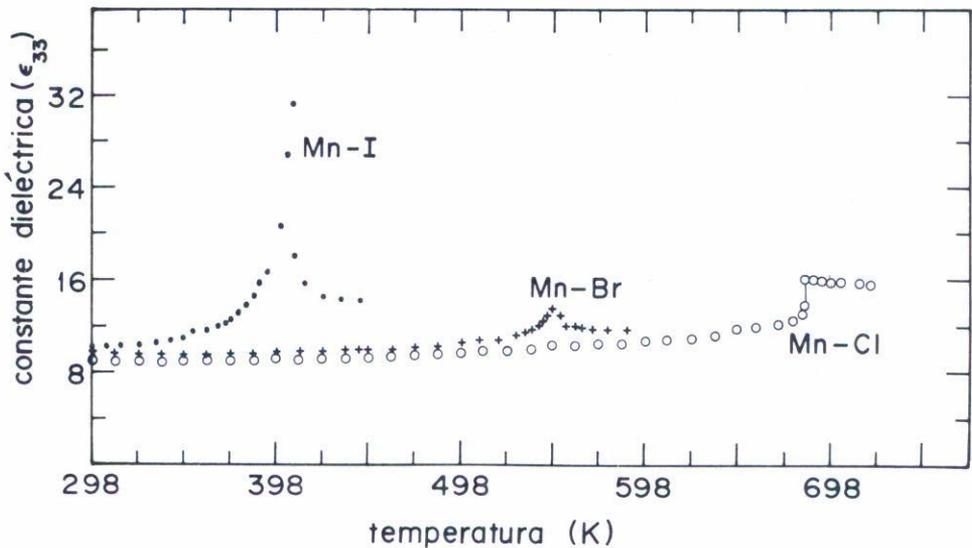


Fig. 8 Constante dieléctrica estática en función de la temperatura, de las boracitas Mn-X.

La energía libre, G , que describe la transición de fase $\bar{4}3m \rightarrow mm2$ en las boracitas está dada por

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_0) \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + \frac{1}{2} \chi_0^{-1} P^2 + a_1 \eta^2 P + a_2 \eta^2 P^2 - EP, \quad (10)$$

en donde se considera el caso de un cristal libre; η es el parámetro de orden, responsable del doblamiento del volumen de la celda primitiva unitaria que ocurre en la transición; P es la componente de la polarización a lo largo del eje ferroeléctrico, la que surge como un efecto secundario excitada por la distorsión primaria; E es el campo eléctrico; a_1 y a_2 , que no dependen en la temperatura, son coeficientes de la expansión; y α cambia linealmente con la temperatura en la vecindad de T_c .

Las condiciones de equilibrio, con $E=0$:

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 \quad , \quad (11)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0 \quad ,$$

producen ecuaciones para los valores de equilibrio de la polarización, \vec{P} , y la susceptibilidad dieléctrica libre, χ .

$$\text{Arriba de } T_c: \quad P = 0 \quad , \quad (12)$$

$$\chi^{-1} = \chi_o^{-1} = \text{constante} \quad (13)$$

$$\text{Abajo de } T_c: \quad P = \frac{-a_1 \chi_o \eta^2}{(1 + 2a_2 \chi_o \eta^2)} \quad , \quad (14)$$

$$\chi^{-1} = \chi_o^{-1} + 2a_2 \eta^2 - \frac{2a_1^2}{(\beta + 2\gamma \eta^2)(1 + 2a_2 \chi_o \eta^2)^2} \quad , \quad (15)$$

con η dado por la expresión de difícil manejo:

$$\alpha(T-T_o) + \beta \eta^2 + \gamma \eta^4 - \frac{2a_1^2 \chi_o \eta^2}{(1 + 2a_2 \chi_o \eta^2)} + \frac{2a_2 a_1^2 \chi_o^2 \eta^4}{(1 + 2a_2 \chi_o \eta^2)^2} = 0 \quad . \quad (16)$$

Así, el salto hacia arriba de ϵ_{33} en T_c observado en Mn-I y Mn-Br es tomado en cuenta por el tercer término del lado derecho de (15) debido a que la condición de estabilidad,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0 \quad , \quad (17)$$

demanda que $(\beta + 2\gamma\eta^2) > 0$. De esta forma, ese término lleva siempre a un aumento de ϵ_{33} en la transición al enfriar al cristal desde la fase de alta temperatura.

Por otro lado, el salto hacia abajo de ϵ_{33} en T_c presente en Mn-Cl puede ser descrito por la Ec. (15) siempre y cuando

$$a_2 > 0 \quad (18)$$

y

$$2a_2\eta^2 > \left| \frac{2a_1^2}{(\beta + 2\gamma\eta^2)(1 + 2a_2\chi_0\eta^2)^2} \right| \quad . \quad (19)$$

El término $2a_2\eta^2$ representa el cambio de ϵ_{33} debido al cambio de estructura cristalina.

En la teoría de Dvorak y Gufan la transición de fase cúbica-ortorrómbica debe ser necesariamente de primer orden (aunque sólo débilmente). En base a estudios por esparramiento difuso de rayos X, Félix et al.⁽⁵⁴⁾ señalaban que el carácter de primer orden de la transición disminuía en las boracitas al disminuir la masa y el tamaño del halógeno. Un estudio de la transición $\bar{4}3m-mm2$ en las boracitas Mn-X utilizando el análisis térmico diferencial⁽³⁴⁾ demostró (ver Fig. 9 y Tabla III) que tales consideraciones no se aplican en este caso. Si así fuera, el carácter de la transición en Mn-I sería más de primer orden que para las otras dos composiciones. Contrariamente, los resultados experimentales de ATD indican que tal transición en Mn-I tiende a ser de segundo orden, lo que es apoyado por los resultados piroeléctricos obtenidos para esta boracita (cf., Fig. 7).

El comportamiento dieléctrico de Mn-Cl es el que se observa en la mayoría de las boracitas estudiadas a la fecha, en tanto que el de Mn-I decíamos que sólo se ha observado en Cu-Cl y Ni-I. El caso de Mn-Br es único en el sentido de que satisface los requisitos de la teoría (ver Ec. (13)) en la región de temperatura arriba de T_c , es decir, la constan-

te dieléctrica debe ser independiente de la temperatura en esa región. En la Fig. 8 hemos omitido, por claridad del dibujo, puntos en la curva de ϵ_{33} vs T para esta composición correspondientes a la región de alta temperatura. Experimentalmente, observamos que hasta temperaturas de 673°K la constante dieléctrica de Mn-Br es independiente de T, mientras que en la mayoría de las boracitas ϵ_{33} varía en mayor o menor grado con la temperatura, arriba de T_C . Dvorak⁽²⁰⁾ ha sugerido que esta variación es debido a fluctuaciones del parámetro de orden, η , que no son tomadas en cuenta por la teoría termodinámica. Existe, sin embargo, otro modelo teórico^(65,66), originado por esas discrepancias, que puede explicar la variación de ϵ_{33} con la temperatura que se observa en la mayoría de las boracitas.

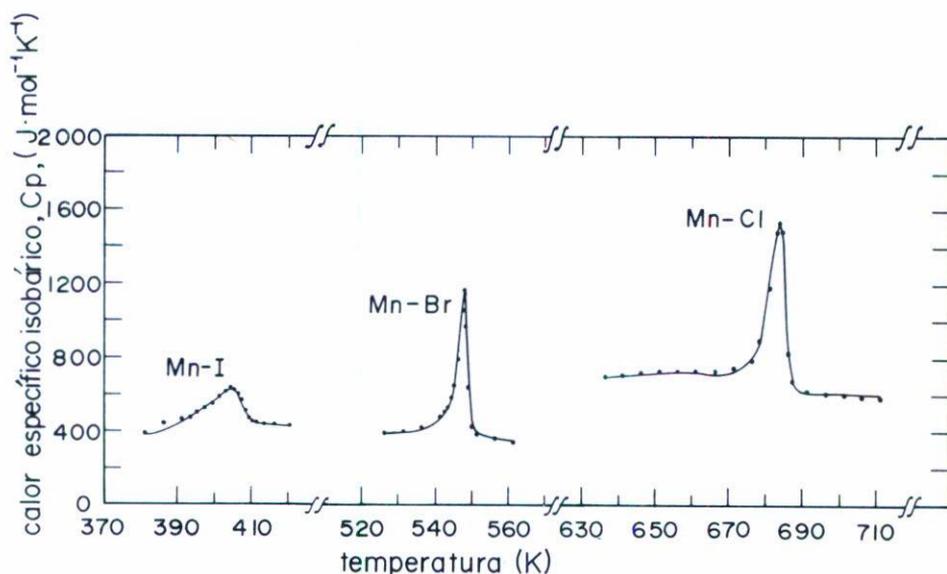


Fig. 9 Calor específico molar isobárico, C_p , de las boracitas Mn-X en la vecindad de la transición de fase $\bar{4}3m \rightarrow mm2$.

La magnitud de \vec{P}_s en las boracitas Mn-X (cf., Tabla III) es típica de los ferroeléctricos impropios^(18,38), pero es menor que la de algunas boracitas como Fe-I, Co-I, Cu-Cl, Cu-Br. Esto indica que existen diferencias estructurales en la transición de fase $\bar{4}3m \rightarrow mm2$ de las boracitas, como ha sido sugerido por Nelmes⁽⁶⁷⁾.

IV. ALGUNAS APLICACIONES DE LOS MATERIALES FERROELECTRICO-PIROELECTRICOS

El campo de aplicaciones tecnológicas de la ferroelectricidad es demasiado amplio para intentar describirlo en unos cuantos párrafos. Índice de ello son los simposia internacionales (ISAF) que el IEEE organiza cada cuatro años, dedicados exclusivamente a las aplicaciones de este efecto y de sus asociados: el piezoeléctrico y el piroeléctrico. El título de uno de los artículos presentados durante el simposium más reciente (junio de 1979) es muy sugestivo: "Desde hologramas hasta secadoras de cabello - Aplicaciones futuras de los ferroeléctricos" (ver *Ferroelectrics*, Vol. 27, iii, Parte 1, 1980).

A nuestro juicio, no es accidental el hecho de que los grandes grupos de investigación sobre estos fenómenos se concentren en la industria (por ejemplo: Bell Labs, Honeywell Corp., Sandia Labs, Thompson-CSF, Philips Labs, Plessey Research Centre Ltd, Mullard Labs, English Electric Valve Ltd, Nippon Telegraph and Telephone Corp, etc.), sino un reflejo del interés que despiertan estos materiales en múltiples aplicaciones. Puesto que existen excelentes revisiones sobre estas aplicaciones en los libros de Lines y Glass⁽⁷⁾ y de Burfoot y Taylor⁽⁵⁵⁾ nos limitaremos sólo a mencionar brevemente algunas de ellas.

Hemos dicho que un gran número de ferroeléctricos poseen una constante dieléctrica elevada; esto permitió usarlos como dieléctricos en condensadores fijos, lo que quizá resultó en su primera aplicación exitosa. En 1945, el rango de capacitancia disponible era de unos 200 pF/cm² usando un dieléctrico normal (TiO₂). La substitución de éste por el ferroeléctrico BaTi₃O₃ permitió incrementar el rango a 20,000 pF/cm². Así, en 1974, de los 4 mil millones de condensadores fijos producidos en los EUA, cerca del 95% contenían un ferroeléctrico como dieléctrico⁽⁵⁶⁾.

No hemos tratado, por cuestión de espacio, importantes fenómenos ópticos presentes en los ferroeléctricos (ver por ejemplo Refs. 38 y 57). Estos materiales tienen una alta transparencia óptica y efectos electroópticos relativamente elevados que permiten su aplicación como obturadores ópticos, válvulas de luz, etc. En ciertos ferroeléctricos, por ejemplo, al cambiar la polarización espontánea con un campo eléctrico externo, la indicatriz óptica (i.e., la birrefringencia natural) que está

acoplada a la polarización, gira con respecto a los ejes cristalinos. Existen, por tanto, dos o más posiciones estables de inversión en estos materiales, pudiendo usarse el efecto para construir un registro alfa numérico (display) biestable con capacidad de memoria. Por otra parte, procesos fotorrefractivos en los ferroeléctricos proporcionan medios para la construcción de memorias ópticas basadas en el almacenamiento de información en forma de hologramas volumétricos. Micheron *et al.*⁽⁵⁸⁾ y Staebler y Amodei⁽⁵⁹⁾ han logrado desarrollar las técnicas necesarias para la fijación de hologramas en materiales ferroeléctricos.

Se mencionó, al tratar el efecto piroeléctrico, que en un artículo publicado en 1956 Chynoweth⁽¹²⁾ describió un método dinámico para estudiar dicho efecto. Al iluminar un monocristal de BaTi_3O_3 , provisto de electrodos metálicos, con destellos de luz, se observó que se producía una corriente de origen piroeléctrico en un circuito externo. Esta corriente resulta ser proporcional al área, A , del electrodo sobre el cual incide la luz, así como a la razón a la cual la polarización cambia, i.e.,

$$i = A \left(\frac{dP}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = A p \frac{dT}{dt} \quad , \quad (20)$$

donde p es el coeficiente piroeléctrico y $\frac{dT}{dt}$ la razón de cambio de la temperatura. Si el cambio de temperatura de un cristal piroeléctrico es causado por la absorción de radiación electromagnética, luego la observación del efecto piroeléctrico equivale a la detección de la radiación incidente.

Aunque se han usado diferentes longitudes de onda del espectro electromagnético para generar señales piroeléctricas en los materiales polares⁽⁶⁰⁾, se ha centrado la atención en desarrollar detectores del infrarrojo empleando cristales que son ferroeléctrico-piroeléctricos debido a que poseen coeficientes piroeléctricos más elevados que aquellos que son solamente piroeléctricos. Putley⁽⁶¹⁾ ha hecho un análisis detallado de estos detectores.

Un detector IR piroeléctrico consiste básicamente en una placa, o bien de un disco, de un material piroeléctrico provisto de electrodos metálicos, oro por ejemplo, evaporados en ambas caras. En la configuración "electrodo en las caras", el vector de polarización (eje polar) es perpendicular a las caras sobre las que se evaporan los electrodos, y la

radiación incide sobre una de ellas (Fig. 10a), mientras que en la configuración llamada "electrodo en los bordes" la polarización apunta paralelamente a la cara sobre la que incide la radiación. Esta cara generalmente se cubre con una capa de un material (Aquadag), que absorbe en el IR, en tanto que la evaporación de electrodos metálicos se hace sobre los bordes del cristal (Fig. 10b). Puesto que el cristal piroeléctrico sólo reacciona a cambios de temperatura (cf., Ec. (20)), la radiación debe ser interrumpida por medio de un "chopper". El cristal se acopla a un amplificador de alta impedancia de entrada encargado de amplificar la débil señal piroeléctrica.

Los detectores piroeléctricos encuentran aplicación en varias áreas, por ejemplo, en la formación térmica de imágenes, óptica de láseres, termometría criogénica, etc. De éstas, la primera es la más desarrollada. La formación térmica de imágenes es una técnica para detectar la radiación de objetos que emiten en el rango de 2 a 100 μm (con un pico máximo a 10 μm) al cual no responde el ojo humano, cuya respuesta espectral cae en el rango de 450 a 650 μm , así la técnica permite obtener una imagen visual de dichos objetos. El método más eficaz para la formación térmica de imágenes es sin duda el vidicón piroeléctrico en el cual la superficie posterior del cristal piroeléctrico es explorada con un haz electrónico de la misma manera que en un tubo de imagen de una cámara de televisión convencional.

Un vidicón piroeléctrico típico se muestra en la Fig. 11⁽⁶²⁾. La imagen térmica se proyecta por medio de una lente IR sobre un disco delgado de un material piroeléctrico que substituye al blanco fotoconductor usado en un vidicón convencional. Si el cristal absorbe en el IR el electrodo frontal se cubre con una capa metálica evaporada semitransparente, de lo contrario suele depositarse una delgada capa de "Aquadag". Durante la operación del vidicón, el cañón electrónico mantiene a la superficie posterior del blanco a un potencial de referencia. Cuando la imagen IR cae sobre el blanco, el potencial cambia en proporción al cambio de temperatura. El haz electrónico deposita entonces suficiente carga para restaurar el potencial original generándose una señal de video en el circuito conectado al electrodo frontal por acoplamiento capacitivo. Esta señal de video es amplificada y se alimenta a un monitor de TV en

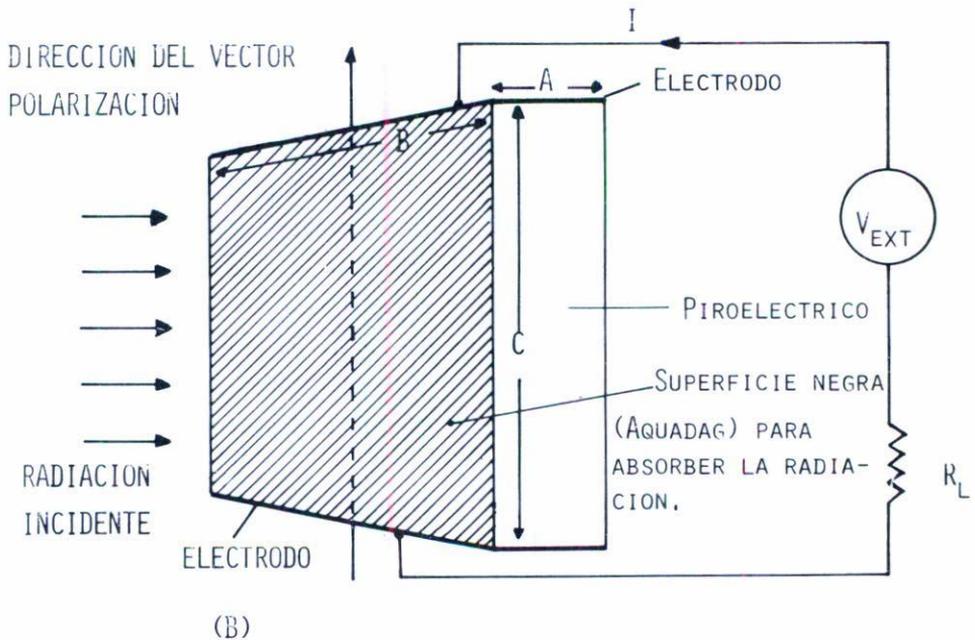
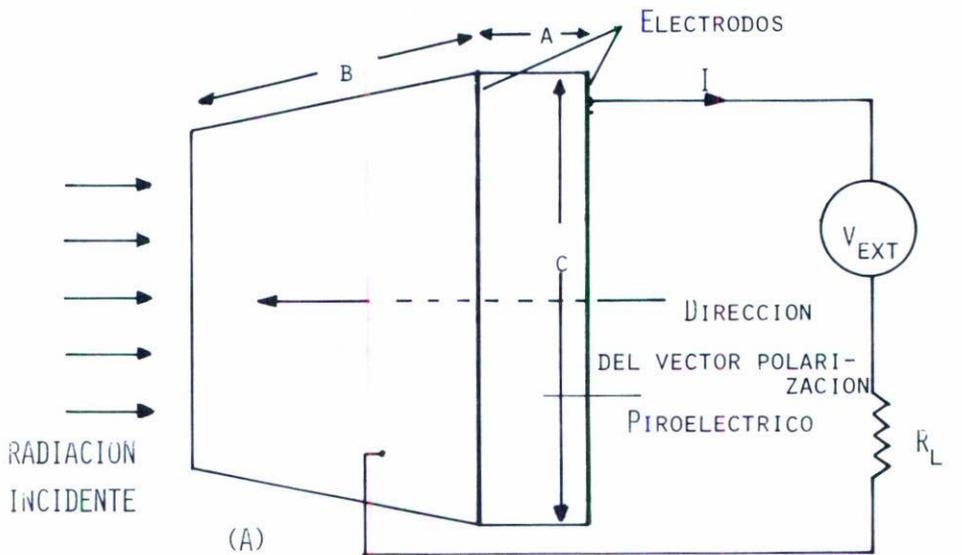


Fig. 10 (A) Detector IR piroeléctrico (electrodo en las caras).
 (B) Detector IR piroeléctrico (electrodo en los bordes).

sincronía con el haz electrónico de vidicón.

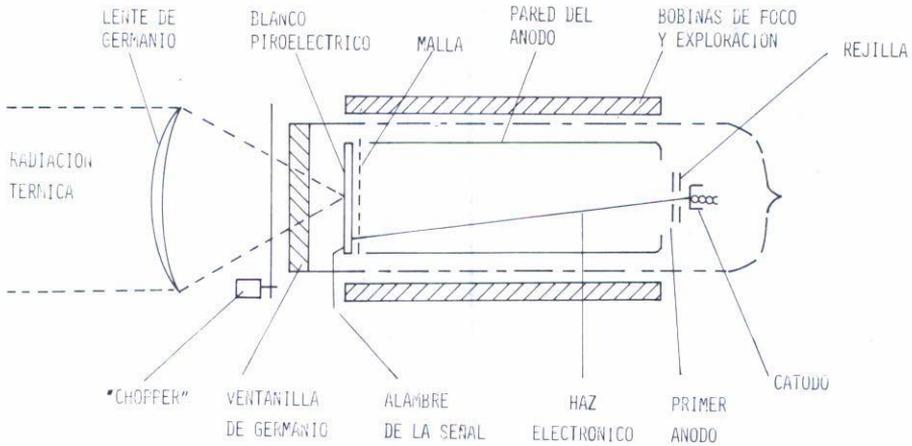


Fig. 11 Vidicón piroeléctrico (según Taylor y Boot⁽⁶²⁾).

El vidicón piroeléctrico ha sido usado con éxito para detectar fuegos en bosques, para revisar la uniformidad de sistemas de calentamiento y enfriamiento en la industria. En medicina su uso proporciona un medio de diagnóstico a control remoto. Como es sabido, en condiciones ambientales normales existen patrones térmicos de la piel humana que son producidos por el calor conducido localmente a la piel proveniente de órganos internos y de las variaciones del flujo de sangre. Estas temperaturas locales dan lugar a variaciones en la razón a la cual la energía IR es radiada. En la ausencia de alguna enfermedad existe un patrón térmico normal característico para cada humano, la presencia de una enfermedad altera, en consecuencia, estos termogramas. Registros térmicos de ambas condiciones por el vidicón piroeléctrico permiten un diagnóstico directo de un estado patológico.

Finalizamos señalando que pese a estas y otras múltiples aplicaciones de los piroeléctricos-ferroeléctricos, aquellas que explotan el efecto piezoeléctrico asociado, son actualmente de mayor uso dentro de la industria. En Japón, por ejemplo, el valor de la producción anual de dispositivos utilizando este efecto sobrepasa fácilmente los mil millones de pesos⁽⁶³⁾. Una revisión de estas aplicaciones puede encontrarse en el artículo de Berlincourt⁽⁶⁴⁾.

NOTA FINAL

Hemos tratado de describir en forma simplificada los fenómenos piroeléctrico y ferroeléctrico presentes en los cristales polares. La enorme expansión que ha sufrido la investigación de estas propiedades tensoriales (y de otras estrechamente relacionadas) en la última década, hace imposible la tarea de explorarlas en detalle. Lo que se pensó en un principio que era un accidente de la naturaleza, i.e., la ferroelectricidad, ha resultado ser una propiedad común en cristales orgánicos e inorgánicos, a tal grado que se especula ahora si éste no es fenómeno fundamental. El notable trabajo de Athenstaed⁽⁶⁸⁾ sobre la respuesta piroeléctrica en la materia viviente parece indicar que estos fenómenos juegan un papel principal en el complejo sistema de percepción sensorial en estos organismos.

REFERENCIAS

1. Nye J.F., Physical properties of crystals, Clarendon Press, Oxford (1964).
2. Bloss F. Donald, Crystallography and Crystal Chemistry, Holt, Rinehardt and Winston Inc., New York (1971).
3. Brewster D., J. Sci. (Edinburgh), 1 (1824) 208.
4. Cady W.G., Piezoelectricity, Dover, New York (1964).
5. Jona F. y G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Mac Millan, New York (1962).
6. Burfoot J.C., Ferroelectrics, van Nostrand, London (1967).
7. Lines M.E. y A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford (1979).
8. Aizu K., J. Phys. Soc. Japan, 32 (1972) 1287.
9. Lang Sydney B., Source Book of Pyroelectricity, Gordon and Breach, New York (1974).
10. Curie J. y Curie P., C.R. Acad. Sci. Paris, 91 (1880) 294.
11. Valasek J., Phys. Rev., 15 (1920) 537.
12. Chynoweth A.G., J. Appl. Phys., 27 (1956) 78.
13. Ta Yeou, C.R. Acad. Sci. Paris, 207 (1938) 1042.
14. Busch G. y P. Scherrer, Naturwissenschaft, 23 (1935) 737.
15. Landolt-Borstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", New Series, Group III, Crystal and Solid State Physics, Vol. 3, Springer Verlag, New York (1969) p. 584.
16. Brixner L.H., J.R. Barkley y W. Jeitschko, Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam (1979) p. 610.
17. Micheron F., Revue Technique Thompson-CSF, 5 (1973) 263.
18. Abrahams S.C. y Keve E.T., Ferroelectrics, 2 (1971) 129.
19. Johnson C.J., Appl. Phys. Lett., 7 (1965) 221.

20. Dvorak V., *Ferroelectrics*, 7 (1974) 1.
21. Levanyuk A.P. y Sannikov D.G., *Sov. Phys. JETP*, 28 (1969) 134.
22. Schmid H., *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965) 973.
23. Palache C., Berman H. y Frondel C., *Data System of Mineralogy*, Wiley, New York (1951) p. 378.
24. Hankel W.G., *Über die thermoelektrischen eigenschaften des boracitas*, S. Hirzel, Leipzig (1859).
25. Le Corre Yves, *Journ. de Physique et Radium*, 18 (1957) 629.
26. Sonin A.S. y Zheludev I.S., *Sov. Phys. Crystallogr.*, 8 (1963) 217.
27. Ascher E., Schmid H. y Tar D., *Sol. State Commun.*, 2 (1964) 45.
28. Ascher E., Rieder H., Schmid H. y Stössel H., *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1404.
29. Ito T.N. Morimoto y Sadanaga R., *Acta Cryst.*, 4 (1951) 310.
30. Schmid H., *Phys. Stat. Solidi*, 37 (1970) 209.
31. Nelmes R.J. y Thornley F.R., *J. Phys. C.: Sol. State Phys.*, 7 (1974) 3855.
32. Dowty E. y Clark J.R., *Zeitschrift für Kristallogr.*, 138 (1973) 64.
33. Kobayashi J., Sato Y. y Schmid H., *Phys. Stat. Solidi (a)*, 10 (1972) 259.
34. Castellanos-Guzmán A.G., Burfoot J.C., Schmid H. y Tissot P., 5a. Conferencia Internacional de Ferroelectricidad, Penn. State Univ. (EUA) Agosto 1981. A publicarse en *Ferroelectrics* (1981).
35. Brunskill Ian H., Schmid H. y Tissot P., 5a. Conferencia Internacional de Ferroelectricidad, Penn. State Univ. (EUA) Agosto 1981. A publicarse en *Ferroelectrics* (1981).
36. Torre L.P., Abrahams S.C. y Barns R.L., *Ferroelectrics*, 4 (1972) 291.
37. Nelmes R.J. y Thornley F.R., *J. Phys. C.: Sol. State Phys.*, 9 (1976) 665.
38. Schmid H. y Tippmann H., *Ferroelectrics*, 20 (1978) 21.
39. Glass A.M., *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 4699.
40. Callen H.B., *Thermodynamics*, Wiley, New York (1960).
41. Grindlay J., *An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity*, Int. Ser. of Monographs in Natural Philosophy, Vol. 26, Pergamon Press Ltd. (1970).
42. Cook W.R. Jr., Berlincourt D.A. y Schotz F.J., *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 1392.
43. Lang Sidney B., *Phys. Rev. B.*, 4 (1971) 3603.
44. Landolt-Börstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", New Series Group III, *Cristal and Solid State Phys.*, Vol. 7 Part d pizo, Springer-Verlag, Berlin (1980).
45. Gládkii V.V. y Zheludev I.S., *Sov. Phys. Crystallogr.*, 10 (1965) 50.
46. Land Sidney B., Lybb H. Rice y Steven A. Shaw, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 4335.
47. Schmid H., Genequand P., Tippmann H., Pouilly G. y Guédu M., *J. Math. Science*, 13 (1978) 2257.
48. Schmid H. y Pétermann L.A., *Phys. Stat. Solidi (a)*, 41 (1977) K. 147.
49. Rivera Jean-Pierre y Schmid H., 5a. Conferencia Internacional de Ferroelectricidad, Penn. State Univ. (EUA) Agosto 1981. A publicarse en *Ferroelectrics* (1981).
50. Cochran W., *Adv. Phys.*, 9 (1960) 387.
51. Anderson P.W., *Fizika Dielektrikov*, Ed. G.I. Skanavi Akad. Nauk. SSSR. Moscú (1960).

52. Dvorak V. y Petzelt J., Czech. J. Phys., B21 (1971) 1141.
53. Gufan Yu M. y Sakhnenko V.P., Sov. Phys. Solid State, 14 (1973) 1660.
54. Felix P., Lambert M., Comes R. y Schmid H., Ferroelectrics, 7 (1974) 131.
55. Burfoot J.C. y Taylor G.W., Polar Dielectrics and their Applications, Mac Millan Press Ltd., London (1979).
56. Buessem W.R., Ferroelectrics, 10 (1976) 225.
57. Schmid H. y Schwarzmüller J., Ferroelectrics, 10 (1976) 283.
58. Micheron F., Mayeux C. y Trotier J.C., Appl. Optics, 13 (1974) 784.
59. Staebler D.L. y Amodei J.J., Ferroelectrics, 3 (1972) 107.
60. White J.D. y Wieder H.H., J. Appl. Phys., 34 (1963) 2487.
61. Putley E.H., Semiconductors and Semimetals, I.R. Detectors, Vol. 5, Academic Press, New York (1970) p. 259.
62. Taylor R.G.F. y Boot H.A.H., Contemp. Phys., 14 (1973) 55.
63. Marutake Masakazo, Ferroelectrics, 10 (1976) 55.
64. Berlincourt D., Ferroelectrics, 10 (1976) 111.
65. Levanyuk A.P. y Sannikov D.G., Sov. Phys. Solid State, 17 (1975) 327.
66. Sannikov D.G., Sov. JETP Letts., 31 (6) (1980) 313.
67. Nelmes R.J., J. Phys. C.: Solid State Phys., 7 (1974) 3840.
68. Athenstaedt H., Ferroelectrics, 11 (1976) 365.