



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

4.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SÓLIDOS

4. Propiedades eléctricas de los sólidos

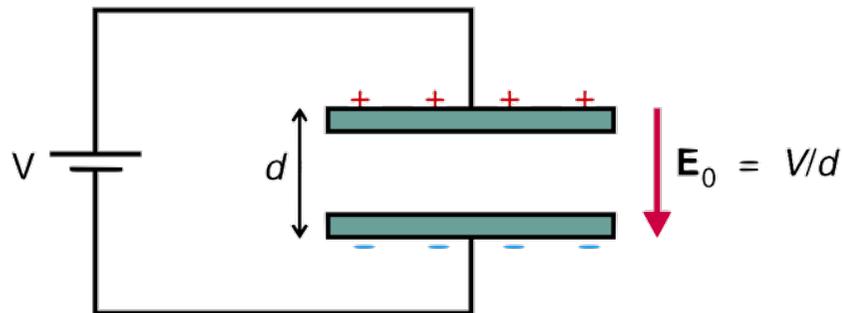
- Semiconductores extrínsecos.
- Dieléctricos.
- Piezoelectricidad.
- Ferroelectricidad.

Dieléctricos

Qué son, para qué se usan y ejemplos.

- ✓ Un aislante eléctrico tiene muy baja conductividad eléctrica, o alta resistividad, para evitar el flujo de corriente.
- ✓ Materiales que se usan para aislar un campo eléctrico de su entorno. Se necesitan en numerosas aplicaciones eléctricas y electrónicas.
- ✓ Porcelana, alúmina, corderita, mica, y algunos vidrios y plásticos son los materiales más comunes usados como dieléctricos o aislantes.
- ✓ Compuestos iónicos.

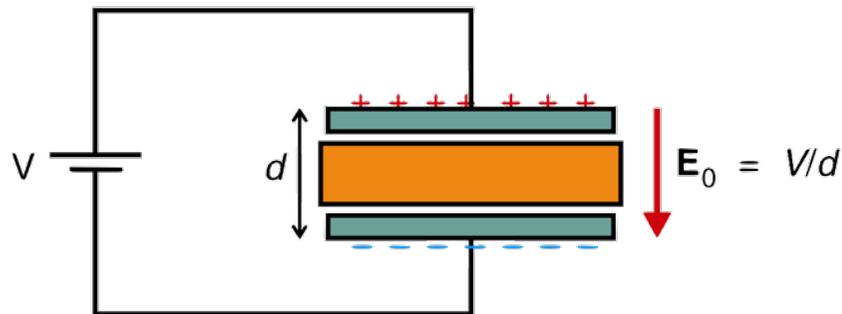
Dieléctricos



Tomemos dos placas plano-paralelas

$$C = \frac{q}{V} \quad \text{donde } q = \frac{\epsilon_0 A V}{d} \Rightarrow C = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

Siendo C la capacidad del condensador formado, A el área de las placas y V la diferencia de potencial a la que están sometidas.



Si se introduce un material dieléctrico entre las placas:

$$q' = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A V}{d} \Rightarrow C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

La inserción del dieléctrico entre las placas causa un incremento de la carga almacenada en ellas y este aumento es PROPORCIONAL A LA PERMITIVIDAD RELATIVA del dieléctrico.

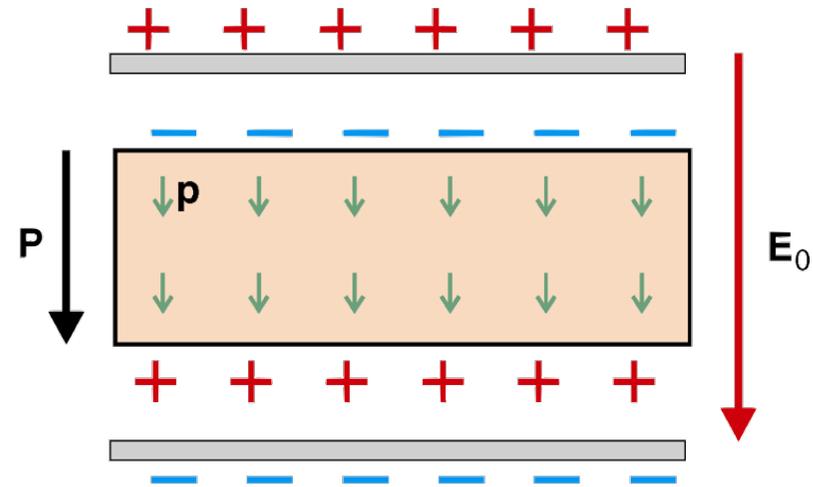
Dieléctricos

Algunos Conceptos Básicos a tener en cuenta.

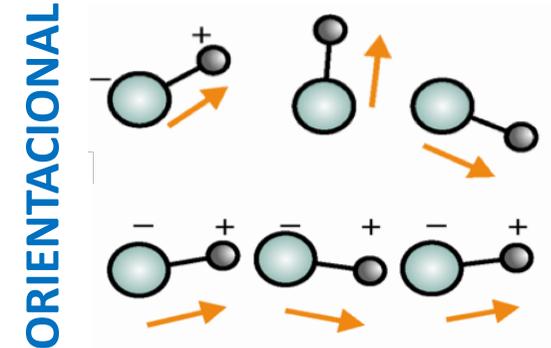
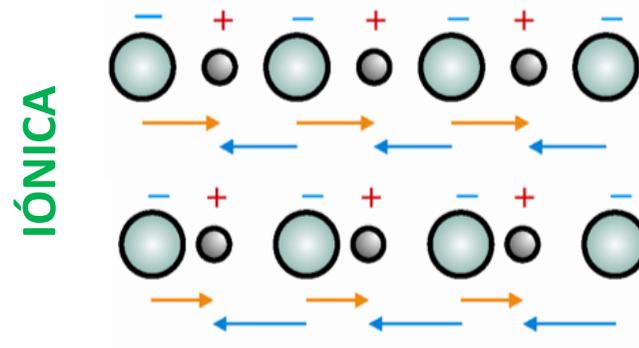
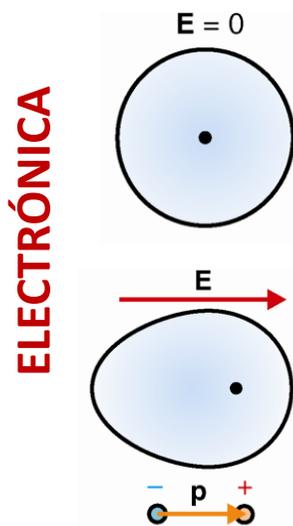
- ✓ **Capacitor (o Condensador)** – Dispositivo electrónico capaz de almacenar carga eléctrica.
- ✓ **Permitividad** – La habilidad de un material para polarizarse y almacenar carga eléctrica dentro de él.
- ✓ **Dieléctrico lineal-** Material en el cual la polarización dieléctrica es lineal al campo eléctrico aplicado. Es decir, la constante dieléctrica no depende del campo eléctrico aplicado.
- ✓ **Resistencia Dieléctrica (Dielectric strength)** – Máximo campo eléctrico que puede ser mantenido entre dos conductores sin causar la ruptura del medio que los separa.

Dieléctricos

Bajo la presencia de un campo eléctrico aplicado, \vec{E}_0 , un dieléctrico acumula carga eléctrica en su superficie debido a la formación de dipolos \vec{p} , que inducen una polarización \vec{P} observable a nivel macroscópico



TIPOS DE POLARIZACIÓN



Dieléctricos

Momento dipolar \vec{p} : $\vec{p} = q \times \vec{r}$

Polarización \vec{P} : $\sum \vec{p}_i = \epsilon_0 \chi \vec{E}_0$

Donde la susceptibilidad eléctrica $\chi = (\epsilon_r - 1) \Rightarrow \vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \vec{E}_0$

POLARIZABILIDAD (α): $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{local}$

Donde \vec{p} es el momento dipolar. Nótese que \vec{E}_{local} difiere de \vec{E}_0 por la presencia de los dipolos cercanos. Por tanto la polarización total será:

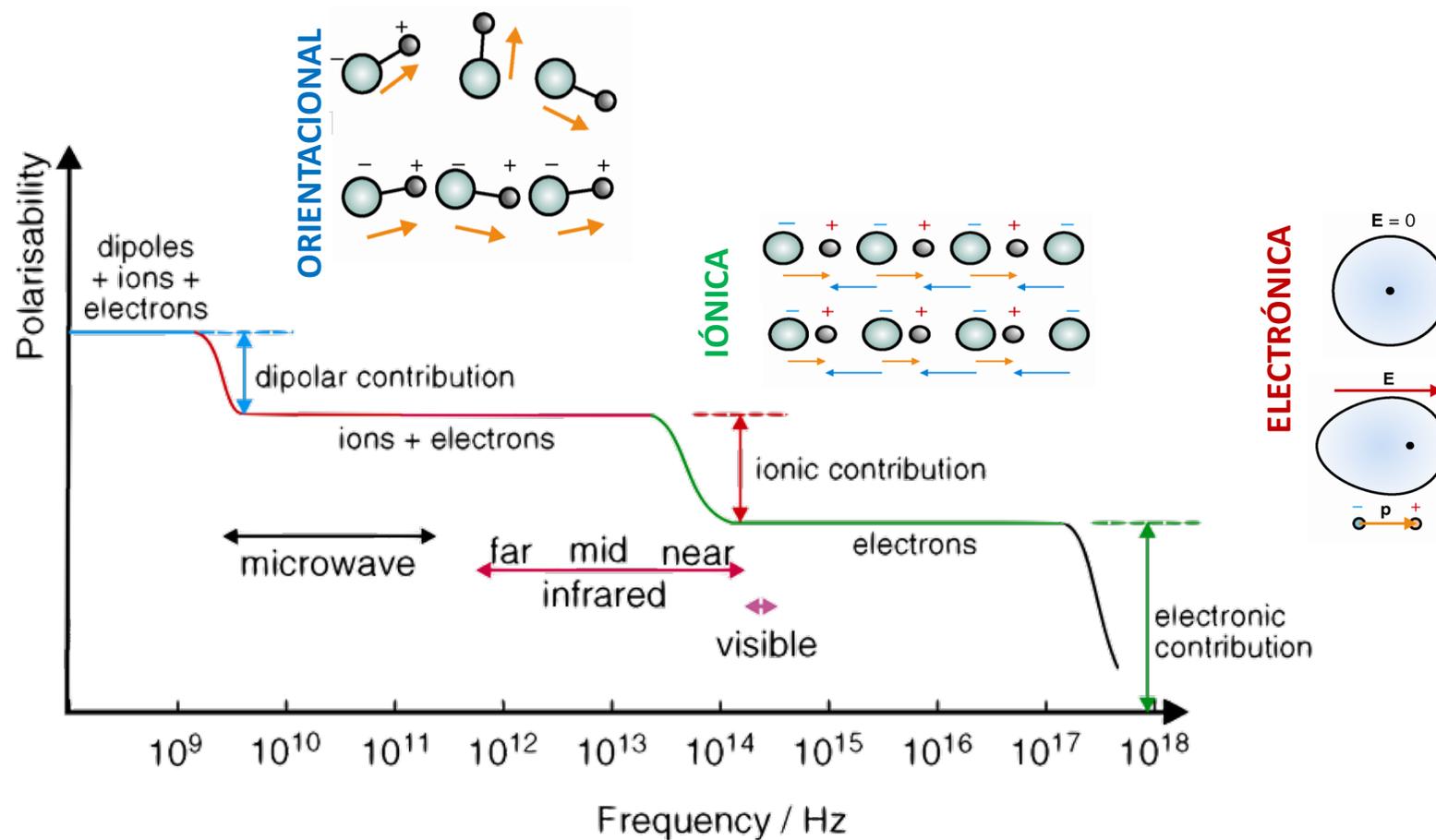
$\vec{P} = N\alpha \vec{E}_{local}$ Donde N es el número de dipolos dentro del material.

Las unidades de la polarizabilidad en el SI son $[\alpha] = C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$ aunque todavía es posible encontrarla expresada en unidades de volumen (m^3 , cm^3 , etc.). Para pasarla a SI

$$\alpha(cm^3) = \frac{10^6}{4\pi\epsilon_0} \alpha(C \cdot m^2 \cdot V^{-1})$$

Dieléctricos

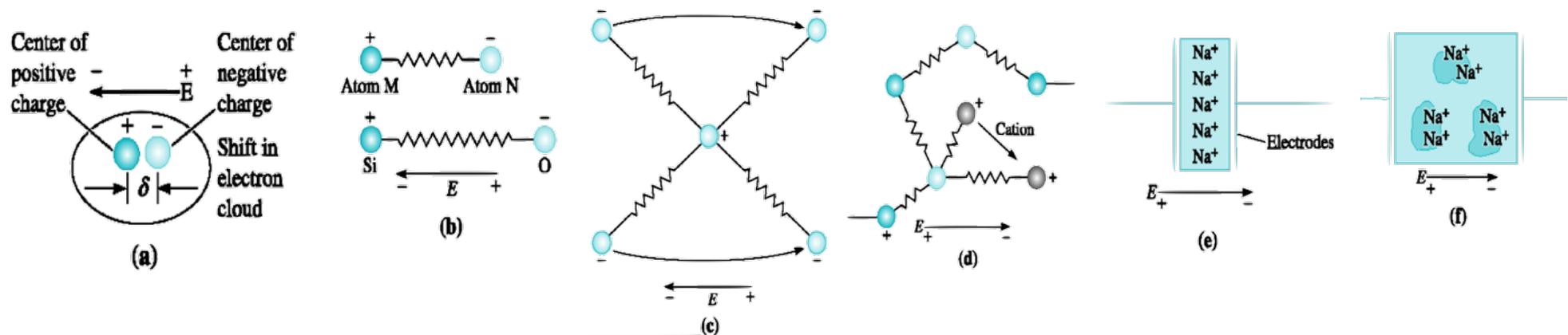
Contribución de la orientación dipolar, iones y electrones a la polarizabilidad de los sólidos



Dieléctricos

Mecanismos de polarización en materiales:

- Electrónica (α_e)
- Atómica o Iónica (α_i)
- Orientación dipolar de alta frecuencia (presente en ferroeléctricos) (α_o)
- Orientación dipolar de baja frecuencia (presente en vidrios) (α'_o)
- Carga espacial entre electrodos (α_s)
- Carga espacial en intercaras como fronteras de grano.



Dieléctricos

Cada mecanismo de polarización tendrá su propia polarizabilidad por lo que la polarización total debe tener en cuenta los diferentes mecanismos ya que éstos pueden darse en paralelo.

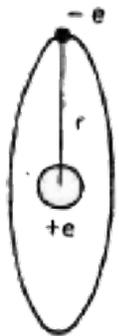
$$\vec{P} = \sum_j N_j \vec{p}_j = \sum_j N_j \alpha_j \vec{E}_{local}$$

Se define la polarización total como: $\alpha_{Total} = \sum_i \alpha_i = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_s + \dots$

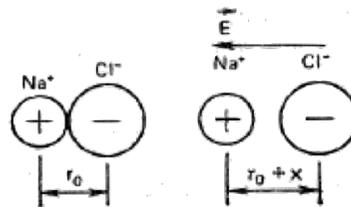
Para poder caracterizar los diversos tipos de polarización hay que conocer no sólo la naturaleza de las partículas que determinan la polarización, sino también las peculiaridades de las interacciones entre ellas. Si las fuerzas que tienden a hacer volver a la posición inicial las partículas desplazadas por el campo eléctrico tienen carácter casi elástico, se dice que **la polarización es elástica**. Si por el contrario, los electrones, iones o dipolos al desplazarse en el campo a expensas de la energía térmica, saltan barreras de potencial, la polarización recibe el nombre de **térmica**.

Dieléctricos (Polarización elástica)

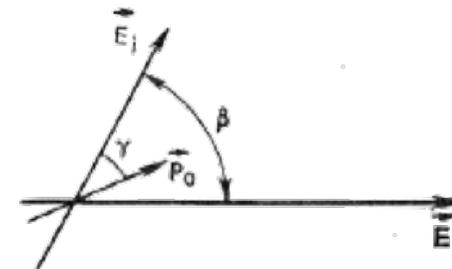
POLARIZACIÓN	Polarizabilidad	
Electrónica elástica	$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$	<i>r es la distancia entre la carga negativa y positiva</i>
Iónica elástica	$\alpha_i = \frac{4\pi\epsilon_0 r_0^3}{n-1}$	<i>donde r_0 es la suma del radio del anión y del catión y n es el exponente del potencial de repulsión de Born que oscila entre 7 y 11 para distintas sustancias</i>
Dipolar elástica	$\alpha_d = \frac{p_0^2}{ U_0 } \text{sen}^2 \beta$	<i>Donde p_0 es el momento dipolar de los dipolos que hay dentro del material, U_0 es la energía de los enlaces intermoleculares y β depende de la orientación del campo interno con respecto al campo eléctrico externo</i>



Electrónica elástica



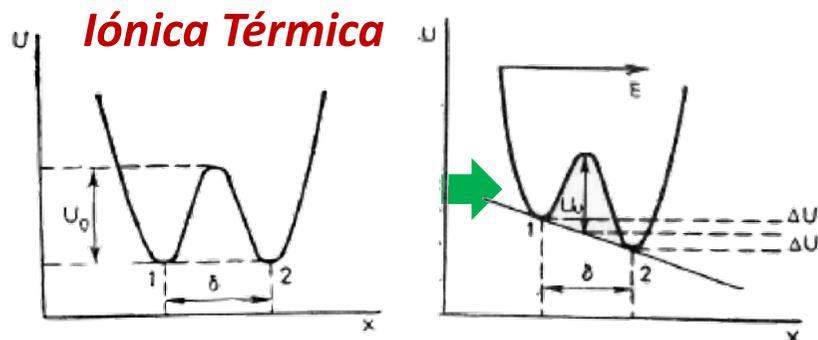
Iónica elástica



Dipolar elástica

Dieléctricos (Polarización térmica)

POLARIZACIÓN	Polarizabilidad	
Iónica Térmica	$\alpha_{iT} = \frac{e^2 \delta^2}{12k_B T} (1 - e^{-t/\tau})$ $\alpha_{iT} = \frac{e^2 \delta^2}{12k_B T} (t \rightarrow \infty)$	<p>Donde δ es el valor que separa ambos mínimos, T la temperatura y τ es el tiempo de relajación. La segunda expresión se aplica si el campo actúa durante mucho tiempo en cuyo caso la polarización será constante.</p>
Dipolar Térmica	$\alpha_{dT} = \frac{p_0^2}{3k_B T}$	<p>Donde p_0 es el momento dipolar de los dipolos que hay dentro del material, U_0 es la energía de los enlaces intermoleculares y β depende de la orientación del campo interno con respecto al campo eléctrico externo</p>



Dependencia de la energía potencial del ion con relación a la distancia.

La **polarización electrónica térmica**, se debe al salto de carga entre defectos y su expresión, en primera aproximación es idéntica a la iónica térmica aunque el cálculo detallado es muy complicado.

Dieléctricos (Clausius-Mossotti)

Relación entre la polarizabilidad y la permitividad:

$$\text{Campo eléctrico Local: } \overrightarrow{E}_{local} = \sum_i \overrightarrow{E}_i = \overrightarrow{E}_0 + \overrightarrow{E}_1 + \overrightarrow{E}_2 + \overrightarrow{E}_3 \Rightarrow \overrightarrow{E}_{local} = \overrightarrow{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

\overrightarrow{E}_0 es el campo externo y \overrightarrow{E}_1 se llama "campo despolarizador" debido a las cargas que aparecen en la superficie del dieléctrico. \overrightarrow{E}_2 es el campo creado por las moléculas del material y su valor es $\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$. Y $\overrightarrow{E}_3=0$ en cristales cúbicos, gases y líquidos no polares.

Ecuación de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_m n_m \alpha_m$$

Obsérvese que la permitividad relativa depende de la frecuencia del campo aplicado.

n_m representa el número de moléculas por unidad de volumen en el material.

Dieléctricos (Lorentz-Lorentz)

Teniendo en cuenta que la permitividad relativa (ϵ_r) está relacionada con el índice de refracción (n) de los materiales:

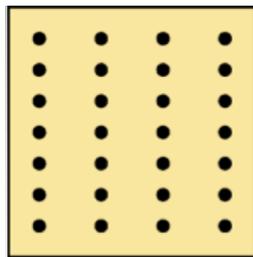
$$n^2 \approx \epsilon_r \Rightarrow \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_m n_m \alpha_m \quad \text{ECUACIÓN DE LORENTZ-LORENTZ}$$

Esta ecuación es aproximadamente válida sólo para sólidos homogéneos, líquidos y gases.

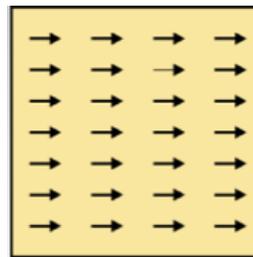
Dieléctricos

MATERIAL	DESCRIPCIÓN FENÓMENO
Piezoeléctricos	<i>Deformación mecánica</i> $\Leftrightarrow \vec{E}$
Piroeléctricos	<ul style="list-style-type: none"> • Cambios de temperatura inducen cambios de polaridad. • Poseen polarización espontánea permanente. • Todos los cristales piroeléctricos son también piezoeléctricos.
Ferroeléctricos	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales con permitividades muy altas. • Poseen polarización espontánea permanente. • Todos los cristales ferroeléctricos son piroeléctricos y piezoeléctricos. • Lo que los distingue de los piroeléctricos es que su polarización puede cambiarse con la aplicación de un campo eléctrico.
Antiferroeléctricos	Contienen dipolos aún en ausencia de campo, tensiones con arreglos antiparalelos.

Dieléctricos

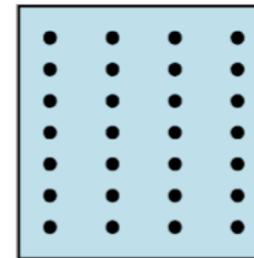


$E = 0$

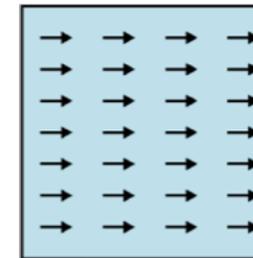


E finite

dielectric

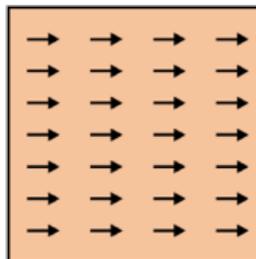


$\sigma = 0$

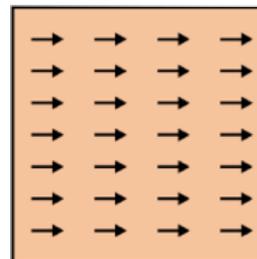


σ finite

piezoelectric

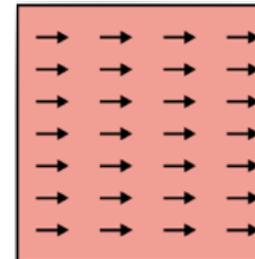


E and $\sigma = 0$

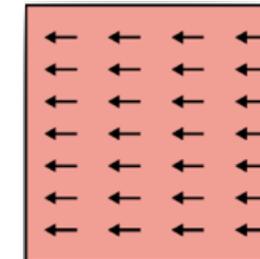


E and σ finite

pyroelectric



E_1

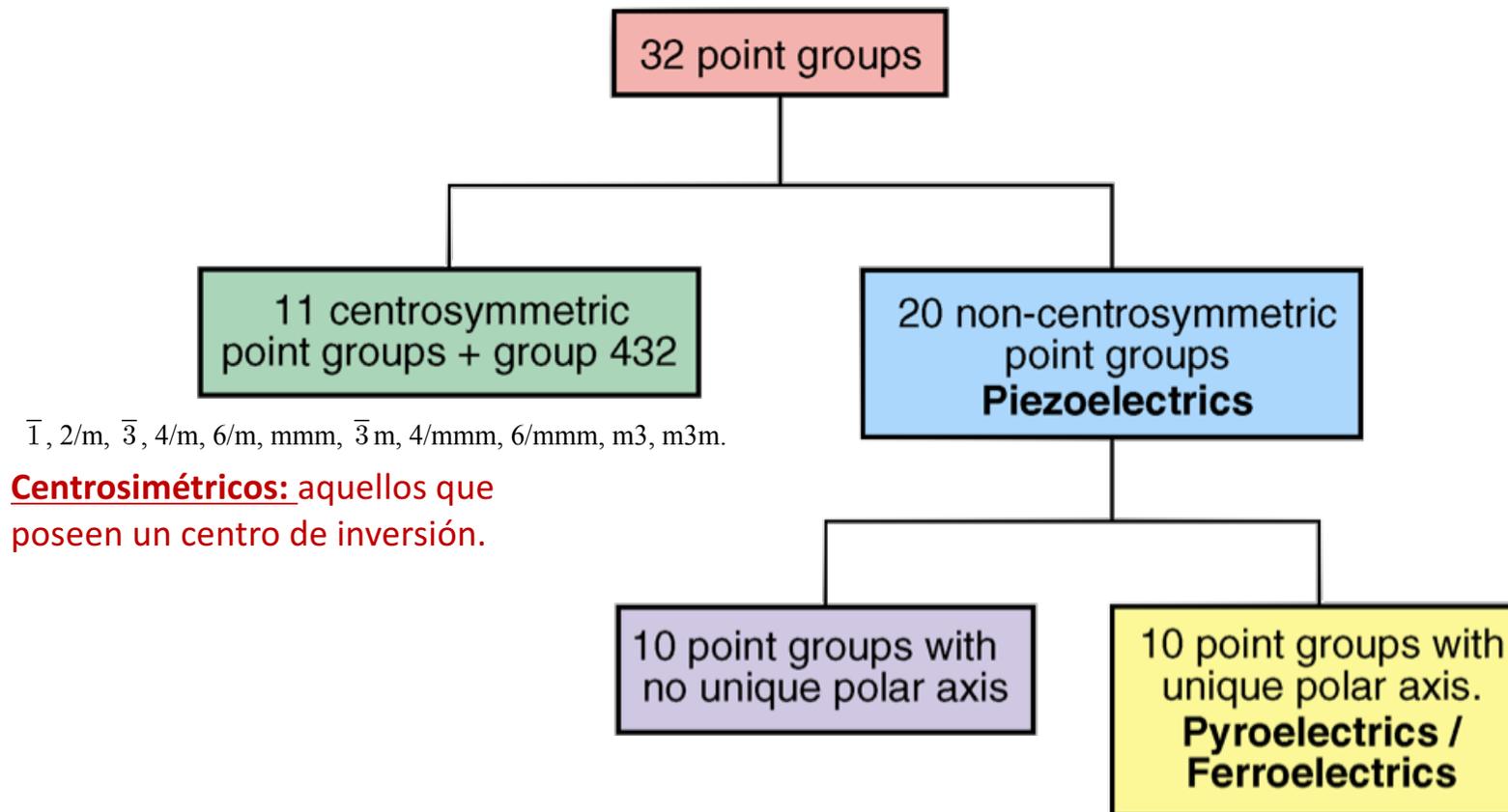


E_2

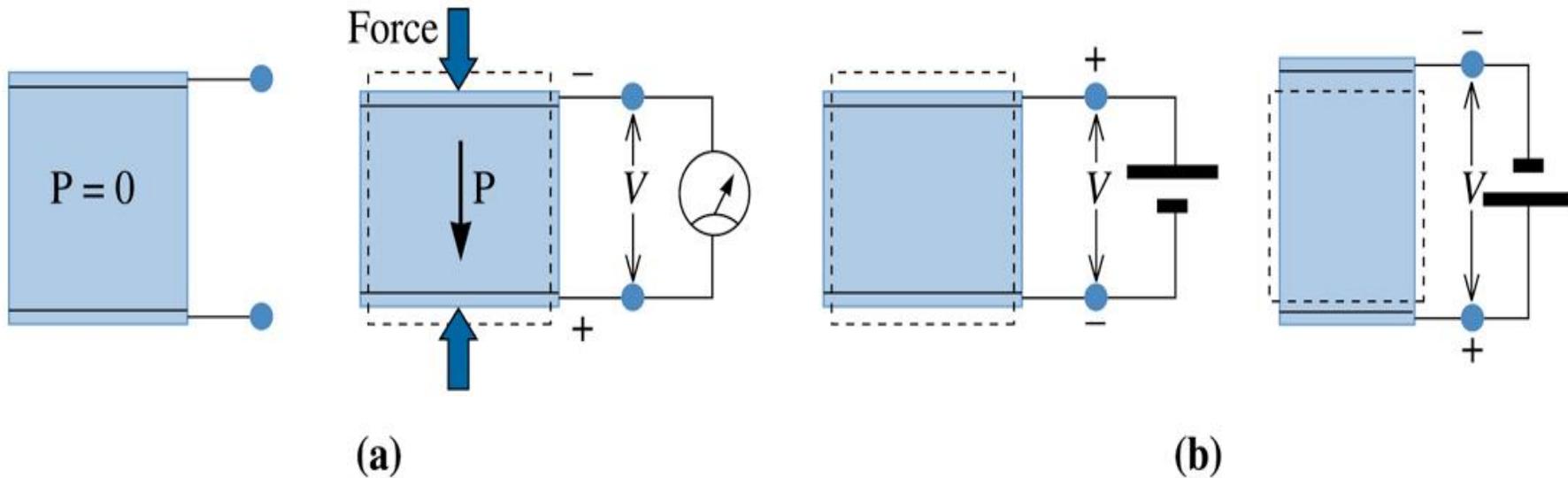
ferroelectric

Dieléctricos

Relación entre grupos de simetría cristalina y las propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas.

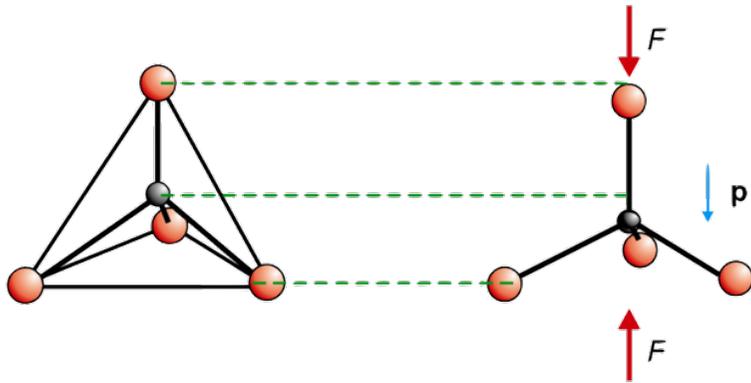


Piezoeléctricos



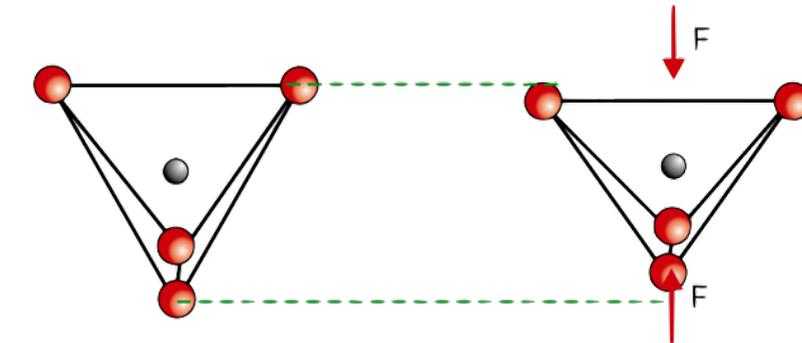
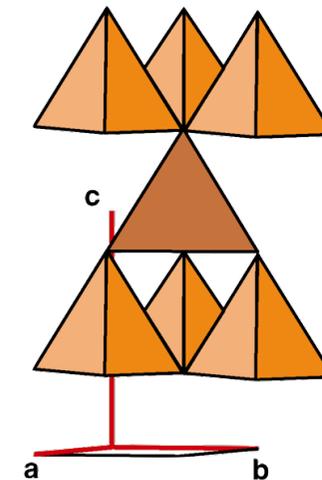
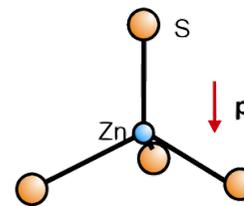
Efecto piezoeléctrico directo (a) e inverso (b). En el efecto piezoeléctrico directo, la fuerza aplicada causa la aparición de un voltaje. En el efecto inverso (b), al aplicar un voltaje causamos la deformación del material.

Piezoeléctricos



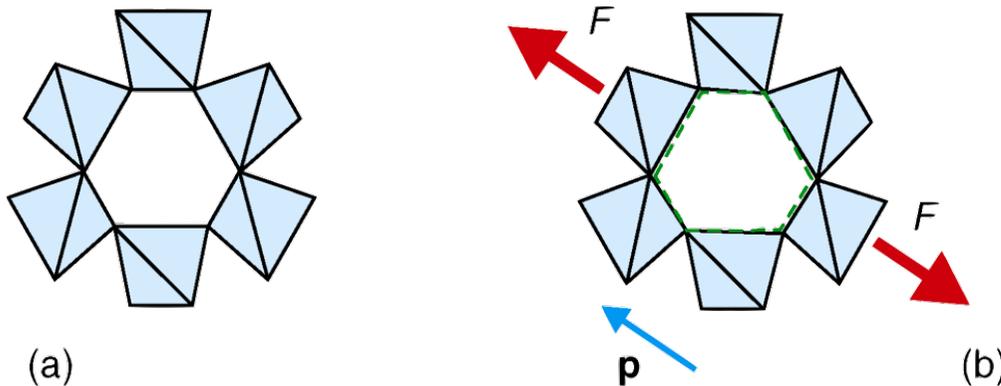
Una fuerza aplicada a un tetraedro a lo largo de un enlace da origen a un dipolo debido a la distorsión.

Estructura hexagonal de ZnS tipo wurtzita. Los tetrahedros muestran un momento dipolar \vec{p} paralela al eje c. Obsérvese el apliamiento de estos tetrahedros en la celda unidad.



Una fuerza aplicada perpendicularmente al borde de un tetraedro no origina un dipolo.

Piezoeléctricos



Piezoelectricidad en cuarzo: (a) parte de la estructura α -cuarzo proyectada a lo largo del eje c. (b) La aplicación de una fuerza a la estructura crea una distorsión (línea punteada) tal que los dipolos internos no se cancelan entre sí. (Nótese que los dipolos están ordenados en una hélice, no en anillo).

TABLE 18-9 ■ The piezoelectric coefficients d and g for selected materials

Material	d Coefficient (pC/N)	g Coefficient (mV/N)
Quartz (SiO_2)	2.3	50×10^{-3}
BaTiO_3^*	190	12×10^{-3}
PZT*	268 to 480	12×10^{-3} to 35×10^{-3}
$\text{PbNb}_2\text{O}_6^*$	80	
PbTiO_3	47	
LiNbO_3	6	
LiTaO_3	5.7	

*Assumes strain and poling axis along same direction.

PZT: solución sólida sintetizada de titanato de plomo con zinconato de plomo. Son las cerámicas piezoeléctricas más usadas por su temperatura crítica, por su coeficiente piezoeléctrico y por su relativamente baja temperatura de funcionamiento (200 °C)

Piezoeléctricos (Ejemplo)

DISEÑO DE UN INICIADOR DE CHISPA

Se fabrica un iniciador de chispa usando un disco de PZT de 5 mm de diámetro y 20 mm de altura. Calcule el voltaje generado si el coeficiente g para la cerámica PZT utilizada es de $35 \times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}/\text{N}$. Asílmase que la fuerza de compresión utilizada es de 10,000 N aplicada sobre la superficie circular.

SOLUCIÓN:

El coeficiente g se define como:

$$g = \frac{\vec{E} \text{ [V/m]}}{X \text{ [N/m}^2\text{]}}$$

X es la presión aplicada y \vec{E} el campo eléctrico generado

Por tanto el campo eléctrico generado será:

$$\vec{E} = X \cdot g = \left(0.0509 \times 10^8 \text{ N/m}^2\right) \cdot \left(35 \times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}/\text{N}\right) = 1.782 \times 10^5 \text{ V/m}$$

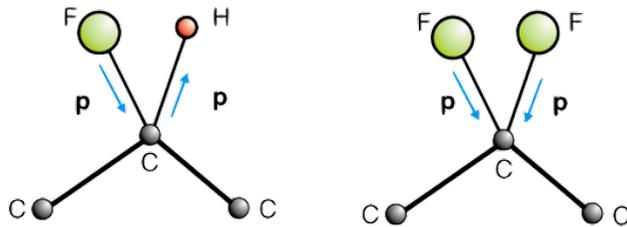
Piezoeléctricos (Ejemplo)

Este campo eléctrico aparece aplicado a lo largo de la altura del disco que es de 20mm, por lo que el voltaje generado será de

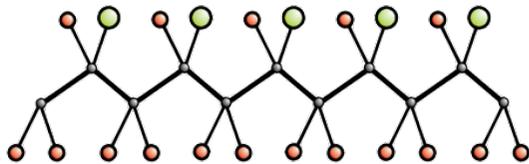
$$V = \vec{E} \cdot h = (1.782 \times 10^5 \text{ V/m}) \cdot (20 \times 10^{-3} \text{ m}) = 35.65 \times 10^2 = 3565 \text{ V}$$

Piezoeléctricos

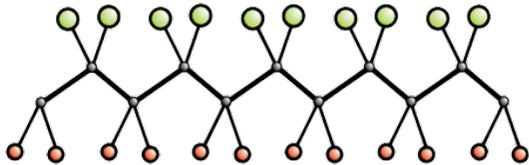
Polímeros piezoeléctricos: dipolos permanentes en las cadenas C-F, C-CL, C-N y enlaces de C-H



Dipolos presentes en una unidad tetraédrica de PVF, poly(vinyl fluoride) $[CH_2 - CHF]_n$ y en una unidad tetraédrica de PVF₂, poly(vinylidene fluoride) $[CH_2 - CF_2]_n$



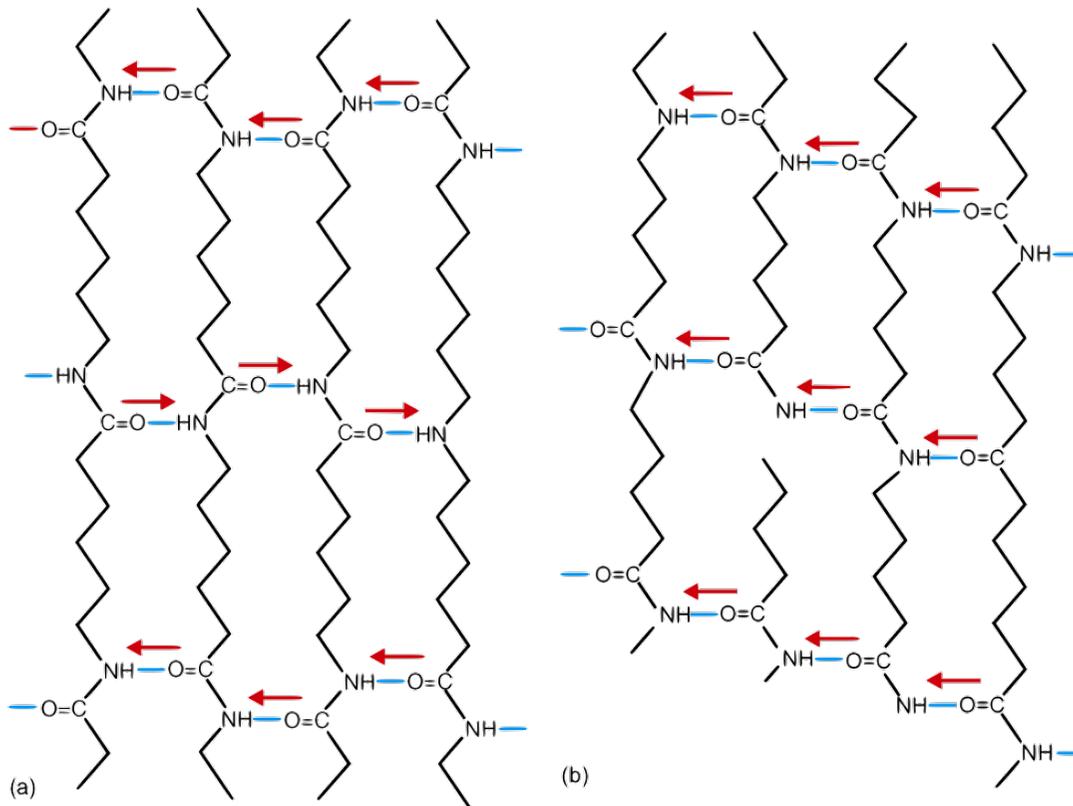
Estructura isotáctica de una cadena polimérica de PVF



Estructura Isotáctica de una cadena polimérica de PVF₂

Piezoeléctricos

Polímeros piezoeléctricos



- (a) Dipolos eléctricos presentes en una cadena par de nylon, Nylon 6. No es observable un momento dipolar.
- (b) Dipolos eléctricos presentes en una cadena impar de nylon, Nylon 5. Puede observarse un momento dipolar.

Ferroeléctricos

Ferroeléctricos

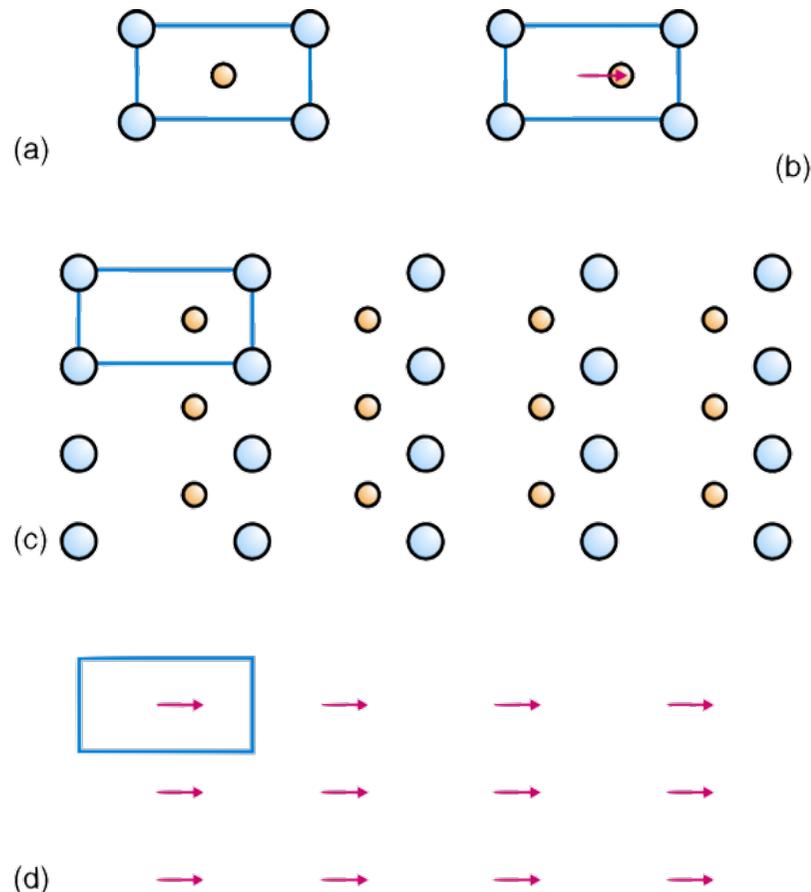
- Materiales con permitividades muy altas.
- Poseen polarización espontánea permanente.
- Todos los cristales ferroeléctricos son piroeléctricos y piezoeléctricos.
- Lo que los distingue de los piroeléctricos es que su polarización puede cambiarse con la aplicación de un campo eléctrico.

Compuesto	Fórmula	T Curie (K)	Polarización espont. (Cm ⁻²)	Permitividad relativa
Enlaces de H				
Rochelle salt	NaK(COO.CHOH) ₂ .4H ₂ O	298	0.01	5 x 10 ³
Sulfato de triglicina	(NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ .H ₂ SO ₄	322	0.03	2 x 10 ³
Sulfato de potasio hidrogenado	KH ₂ PO ₄	123	0.05	6 x 10 ⁵
Grupos polares				
Nitrito de sodio	NaNO ₂	43	0.08	1.1 x 10 ³
Perovskitas				
Titanato de bario	BaTiO ₃	403	0.26	1 x 10 ⁴
Titanato de plomo	PbTiO ₃	763	0.80	9 x 10 ³
Niobato de potasio	KNbO ₃	691	0.30	4.5 x 10 ³
Antiferroeléctricos				
Trióxido de wolframio	WO ₃	1010	0	300 *
Zirconato de plomo	PbZrO ₃	503	0	150 *
Niobato de sodio	NaNbO ₃	627	0	700, 70 *

* Estos materiales tienen anisotropía en los valores de la permitividad eléctrica y varían considerablemente con la temperatura.

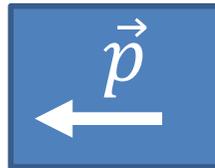
Ferroeléctricos

Esquema de la formación de un cristal ferroeléctrico.

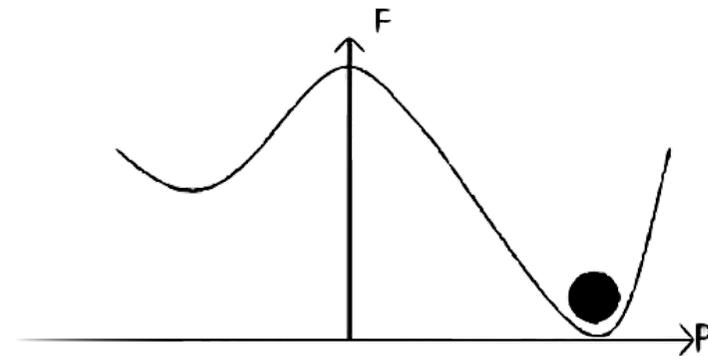
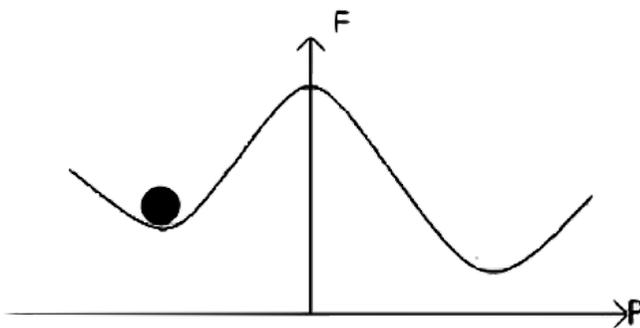
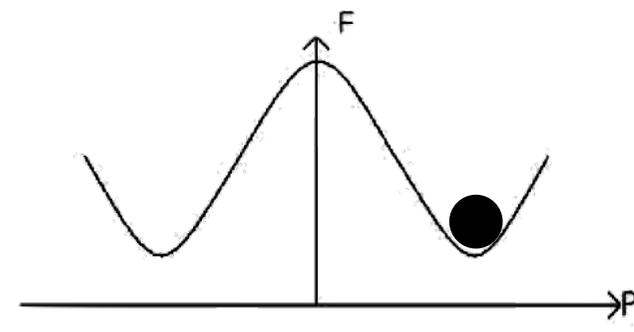
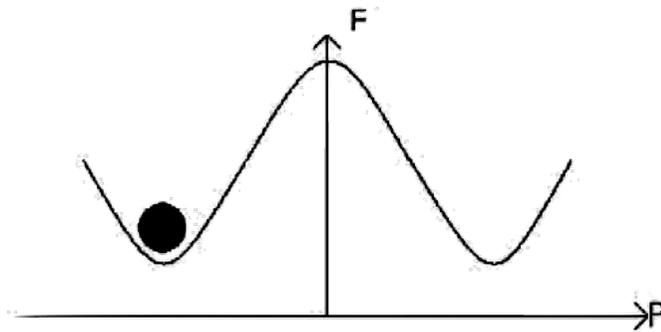
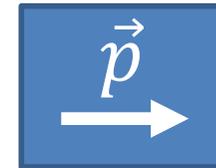


- Catión centrado en una celda unidad.
- El desplazamiento del catión origina un dipolo eléctrico en cada celda unidad.
- La estructura no es más que un ordenamiento de celdas unidad.
- Estructura como un ordenamiento de dipolos eléctricos.

Ferroeléctricos

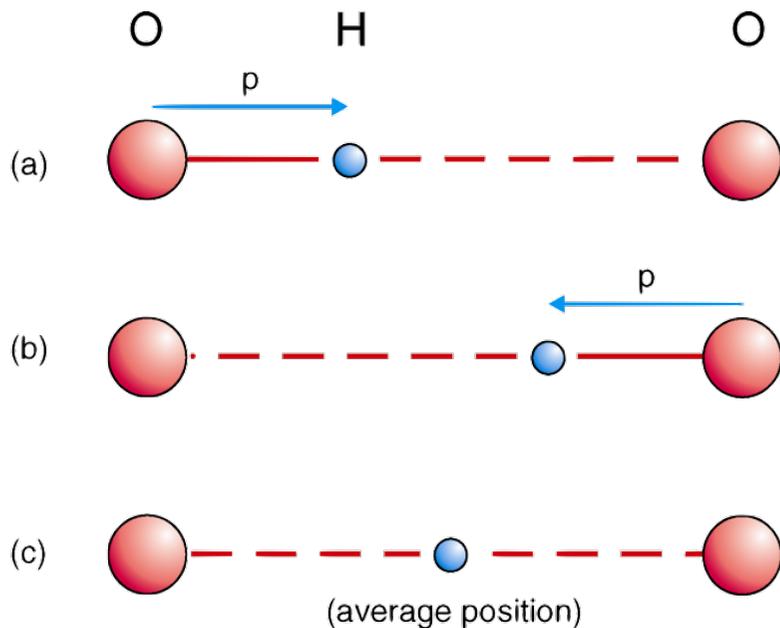


El momento dipolar es estable y está alineado bien a la izquierda o bien a la derecha



Ferroeléctricos (Enlaces Hidrógeno)

FERROELECTRICIDAD DEBIDA A ENLACES DE HIDRÓGENO

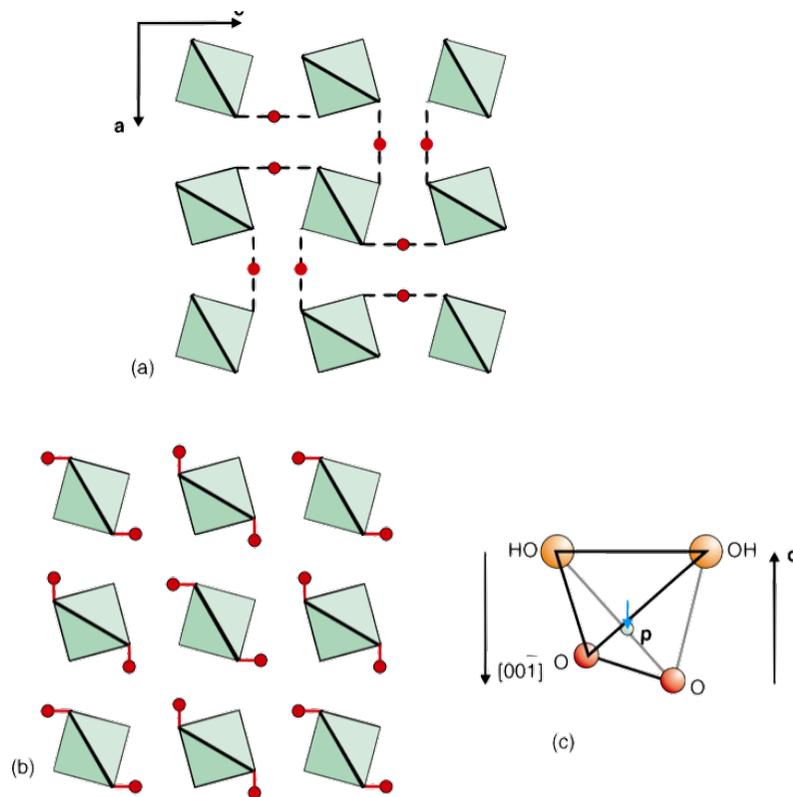


Transición Orden-Desorden

Por debajo de la temperatura de Curie (T_c), los átomos de hidrógenos en un enlace de hidrógeno se sitúan más cerca de un lado o del otro del centro del enlace (a,b). Para temperaturas superiores a la temperatura de Curie (T_c) el átomo de hidrógeno se sitúa en el centro del enlace.

Ferroeléctricos (Enlaces Hidrógeno)

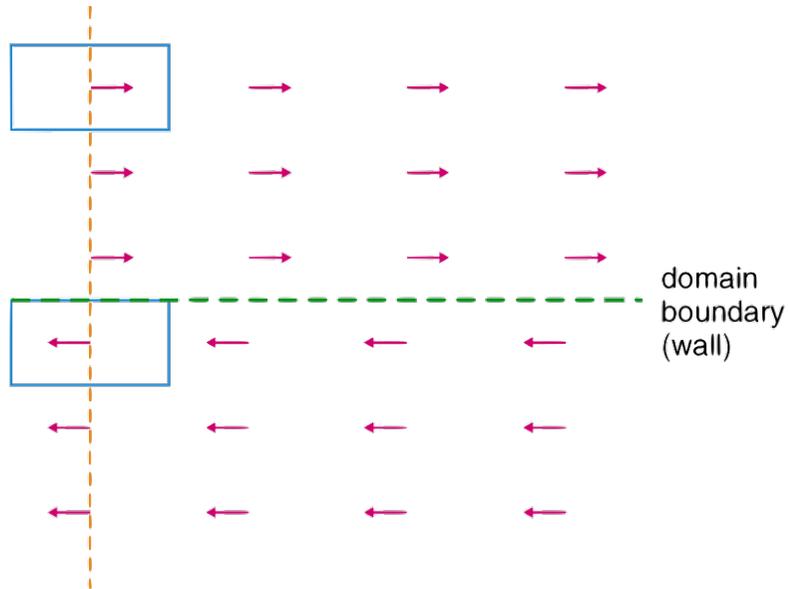
FERROELECTRICIDAD DEBIDA A ENLACES DE HIDRÓGENO - EJEMPLO



Ferroelectricidad en KH_2PO_4 :

- Estructura proyectada a lo largo de la dirección $[001]$. Los tetraedros proyectados aparecen como cuadrados. Los enlaces de hidrógeno se representan por líneas punteadas. Los potasios han sido eliminados para simplificar.
- Estructura a baja temperatura con los átomos de Hidrógeno ordenados
- Desplazamiento del átomo de P como resultado del ordenamiento de los hidrógenos y la subsecuente formación de los grupos OH que induce un dipolo eléctrico paralelo al eje C

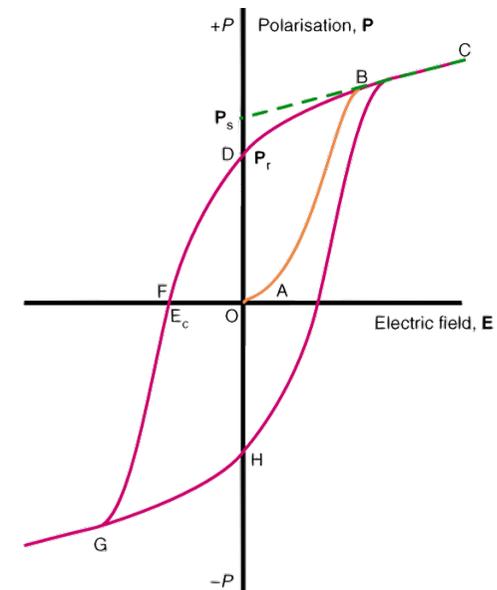
Ferroeléctricos (Histéresis Ferroeléctrica)



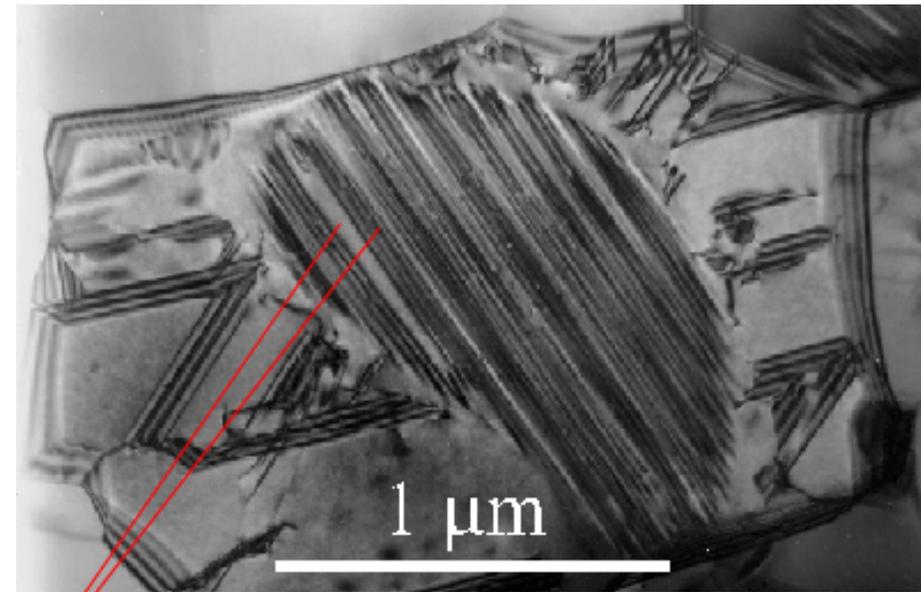
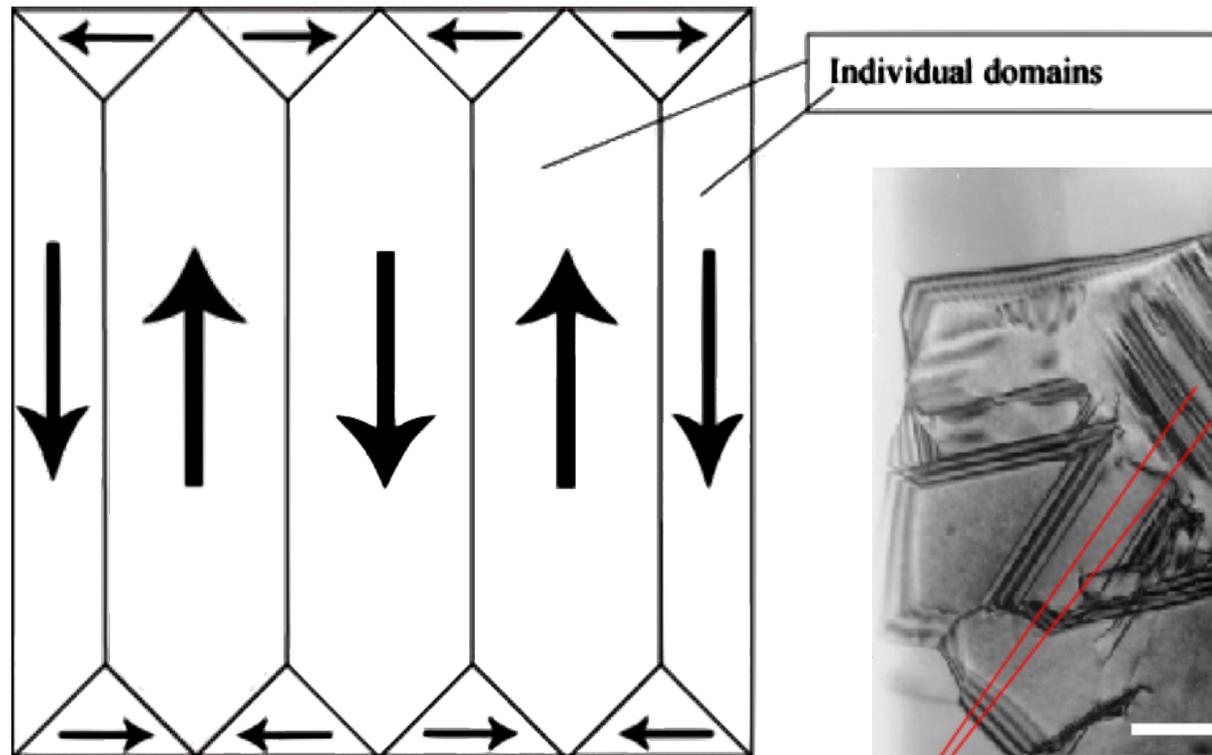
Formación de dominios debido al alineamiento de los dipolos en regiones adyacentes del cristal. Las regiones están separadas por una frontera de dominio o pared de dominio, la cual tiene una anchura de un nanómetro aproximadamente.

Ciclo de histéresis de la polarización \vec{P} , vs. el campo eléctrico aplicado \vec{E} de un cristal ferroeléctrico.

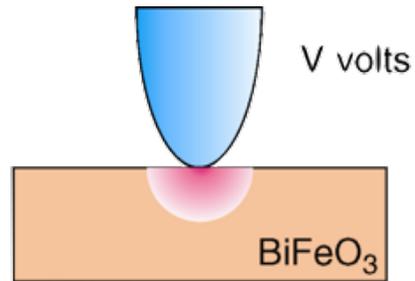
OD – polarización remanente
OF – campo coercitivo



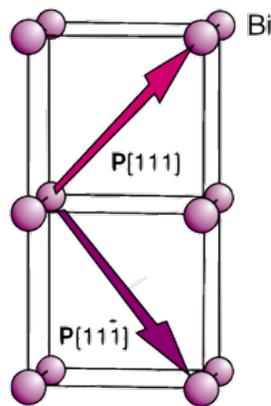
Ferroeléctricos



Ferroeléctricos (Inducción de Dominios)

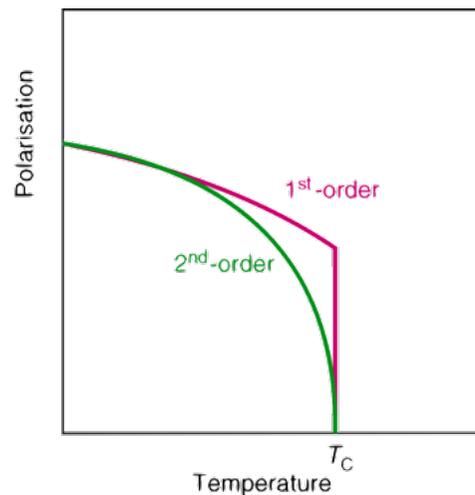


Crecimiento de dominios en un ferroeléctrico (BiFeO₃). Mediante una punta metálica aplicamos un voltaje V a la muestra. Se observa la aparición de dominios en la cara inferior por cambio en la dirección de polarización (ver celda unidad pseudocúbica del BiFeO₃) que van creciendo a medida que se mantiene el voltaje.

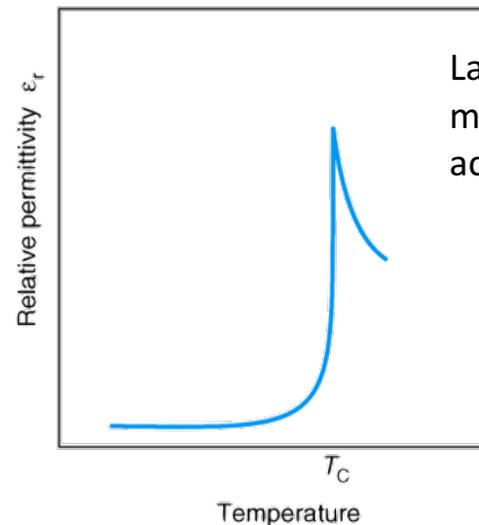


Ferroeléctricos (Efecto de la temperatura)

Si aumentamos la temperatura en un ferroeléctrico, llegará un momento en el que la polarización sea nula dejando de ser ferroeléctrico a temperaturas superiores a una dada y a la que se le conoce como **temperatura de Curie**.



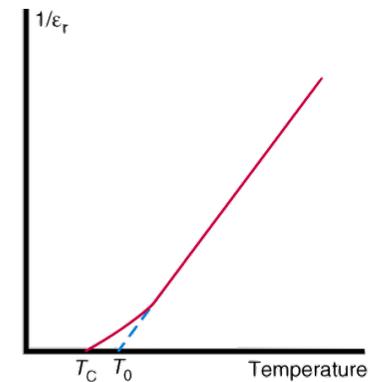
A temperaturas cercadas a la de Curie, la polarización tiende a cero rápidamente (transición de primer orden) o gradualmente (transición de segundo orden) dependiendo del material.



La permitividad relativa mostrará un pico más o menos acentuado.

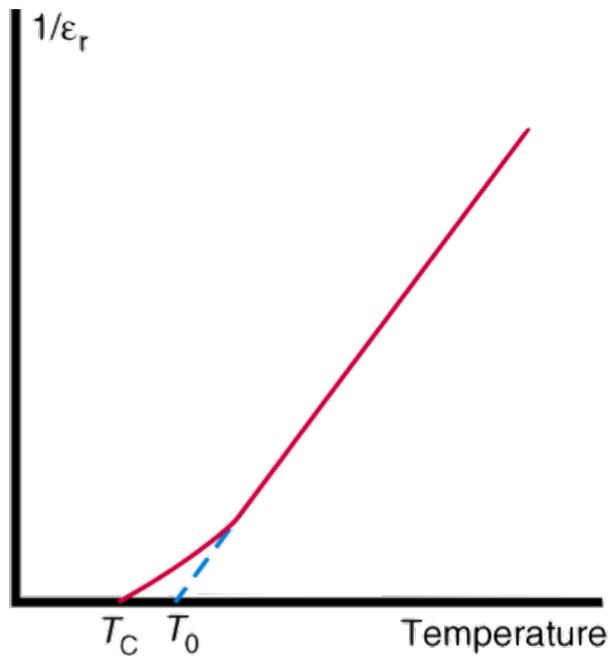


Comportamiento Curie-Weiss de un sólido ferroeléctrico para temperaturas superiores a la de Curie.



Ferroeléctricos (Efecto de la temperatura)

Ley de Curie-Weiss:



Comportamiento lineal con la temperatura

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_c}$$

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T}{C} - \frac{T_c}{C}$$

$$\epsilon_r = \frac{C'}{T - T_0}$$

POR ENCIMA DE LA TEMPERATURA DE CURIE EL MATERIAL ES **PARAELÉCTRICO** (Se anula la ferroelectricidad)

Ferroeléctricos (Efecto de la temperatura)

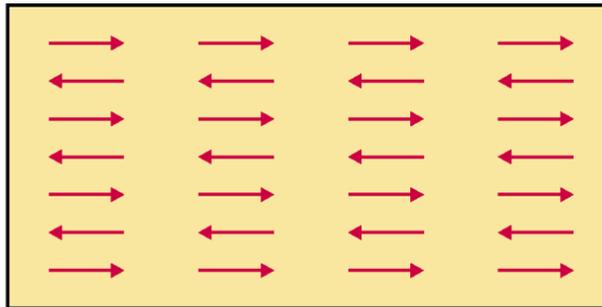
La temperatura crítica puede ser modificada por la acción del dopado:

MATERIAL	Temperatura de Curie (Tc)
BaTiO ₃	393 K
Ba _{1-x} Pb _x TiO ₃	573 K
Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃	273K

Antiferroeléctricos

Antiferroeléctricos

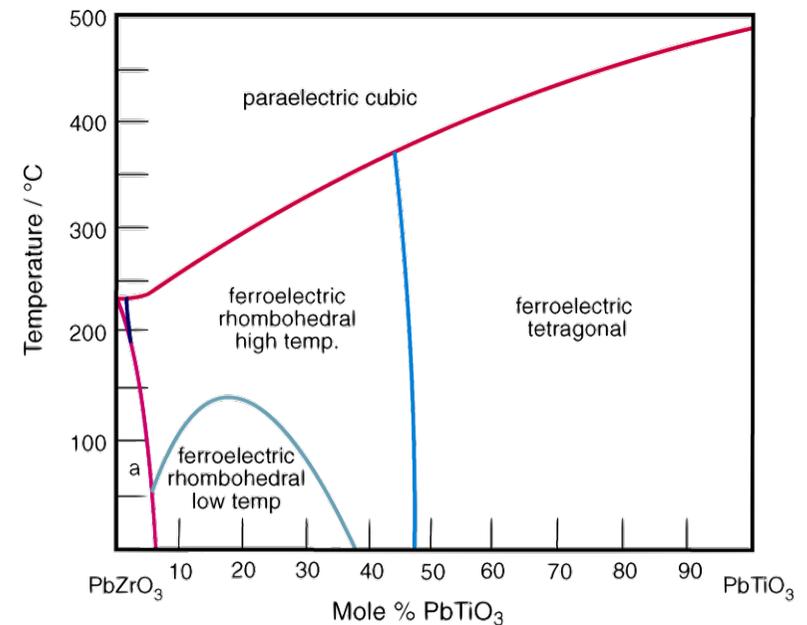
Contienen dipolos aún en ausencia de campo, tensiones con arreglos antiparalelos.



Ordenamiento antiparalelo de los dipolos eléctricos.

Diagrama de fases para un sistema PbZrO_3 - PbTiO_3 (PZT)

La fase antiferromagnética se encuentra en la región marcada con la letra (a)





UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID