

## Propiedades de acoplamiento eléctrico y magnético: cristales y policristales

M.A. E. FUENTES, H. CAMACHO, L. FUENTES

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, México

Se revisa el *estado del arte* de las propiedades de acoplamiento asociadas a estímulos y respuestas de naturaleza eléctrica y magnética en cerámicas. Se presentan las familias de materiales sobre las cuales se realizan en la actualidad las investigaciones más significativas en relación con los efectos considerados y se señalan algunos grupos de trabajo representativos. Se expone un resumen formal de la cristalofísica de las propiedades de acoplamiento. Las herramientas analíticas utilizadas son las simetrías ordinaria y complementaria de estructura y propiedades, además de los tensores polares y axiales. Se plantea la llamada representación superficial de las propiedades, tanto para monocristales como para cerámicas policristalinas. Se introducen los métodos del Análisis de Texturas y el cálculo de propiedades de acoplamiento efectivas (promedios) con empleo de las funciones de distribución de orientaciones. Se muestran ejemplos prácticos de las técnicas expuestas.

*Palabras clave:* Efecto magnetoelectrico, piezomagnetismo, piromagnetismo, texturas.

### Electric and magnetic coupling properties: crystals and polycrystals

The *state-of-the-art* of coupling properties associated to electric and magnetic stimuli and responses in ceramics is reviewed. The most significant materials families related to the considered effects are pointed. A formal summary of coupling-properties crystal physics is exposed. Analytical tools employed are ordinary and complementary symmetries, in combination with polar and axial tensors. Surface representation of physical properties is described. Single-crystals, as well as polycrystalline ceramics, are characterized. The methods of Texture Analysis for the calculation of average coupling properties are introduced. Practical examples of the exposed techniques are shown.

*Keywords:* Magnetoelectric effect, pyromagnetism, piezomagnetism, texture

### 1. INTRODUCCIÓN

Las *propiedades de acoplamiento* vinculan acciones y efectos de diferente naturaleza física en un material dado. Como caso representativo, los subsistemas térmico, elástico, eléctrico y magnético interactúan, dando lugar a diferentes propiedades de acoplamiento, del tipo de los piro- y piezo-efectos. Tanto desde el punto de vista básico, como desde el aplicado, las propiedades de acoplamiento despiertan hoy el interés de importantes grupos de investigación a escala internacional, debido a los problemas básicos de interpretación y pronóstico que traen asociados y al desarrollo de sensores y actuadores de nuevo tipo que pueden generar.

El propósito de este artículo es ofrecer una visión de conjunto actualizada sobre las propiedades de acoplamiento asociadas a efectos eléctricos y magnéticos. El plan del escrito es como sigue. Se comienza por la presentación de las propiedades de acoplamiento en general, con mención discreta del formalismo tensorial. A continuación se realiza un recorrido sistemático por las propiedades de acoplamiento electromagnético. Este recorrido incluye referencias a los sistemas que manifiestan los diferentes efectos, menciones sobre aplicaciones y comentarios cualitativos sobre las explicaciones microscópicas de los fenómenos considerados. La parte final del artículo contiene una presentación formal cristalofísica de las propiedades de acoplamiento eléctrico y magnético. Las herramientas para esta discusión son la teoría de grupos y el análisis matemático de texturas.

### 2. PROPIEDADES DE ACOPLAMIENTO

Estudiamos las propiedades físicas asociadas a las interacciones térmica, mecánica, eléctrica y magnética. Consideramos procesos reversibles en la aproximación lineal. Para fijar ideas, las variables entropía  $\sigma$ , deformación  $S$ , desplazamiento  $D$  e inducción magnética  $B$  son consideradas respuestas a los estímulos temperatura  $\theta$ , esfuerzo  $T$ , intensidad de campo eléctrico  $E$ , e intensidad de campo magnético  $H$ .

Las relaciones causa-efecto se caracterizan mediante las *ecuaciones constitutivas*, expuestas por ejemplo en la obra de Ikeda (1).

La Tabla I resume las definiciones de las propiedades termo-elasto-electro-magnéticas. Se incluye la clasificación de los tensores considerados en cuanto a su rango y naturaleza *polar* o *axial*. Esta identificación es importante al analizar el comportamiento de diferentes magnitudes ante simetrías que incluyan la inversión. Los vectores magnéticos  $H$  y  $B$  poseen naturaleza axial (son invariantes ante la inversión).

El producto escalar de un tensor axial por uno polar da lugar a un tensor axial. El producto de dos tensores del mismo tipo genera un tensor polar. En la Tabla I el símbolo "P" significa polar, mientras que "A" denota axial. El número que acompaña a la P o la A es el rango del tensor. Los tensores de rango 0 y 1 son, respectivamente, escalares y vectores.



dientes piezo-efectos. El efecto magnetoeléctrico se obtiene, en materiales compuestos (composites), por medio del vínculo entre cristales piezoeléctricos y piezomagnéticos a través de una matriz elástica. El vínculo elástico piezoeléctrico-piezomagnético puede tener lugar también a escala de celda elemental, dando lugar a fases magnetoeléctricas, como algunas reportadas en la Tabla IV. El efecto magnetoeléctrico puede tener también un origen electrónico, a nivel atómico. La presencia de un campo eléctrico altera la relación entre el momento angular atómico  $J$  y el momento de dipolo magnético  $M$  ( $M = -g \mu_B J$ ). Para el caso específico del  $\text{LiPO}_4$ , Kornev *et al* (19) han calculado las variaciones del "factor de acoplamiento"  $g$  correspondientes a un campo eléctrico de intensidad  $E$ .

Una línea de aplicación importante de los piezoelectos es el ultrasonido, donde se les utiliza por ejemplo en acústica submarina, ondas acústicas superficiales (SAW), limpiadores ultrasónicos, maquinado, soldadura, medidores de espesores, defectoscopia, análisis no destructivo de materiales, pruebas de circuitos integrados, sonografía médica, imagenología de alta resolución y terapia ultrasónica.

Una tendencia presente es el empleo de materiales compuestos (composites) *cerámica piezoeléctrica - matriz polimérica*. Estos compuestos poseen prácticamente las mismas propiedades piezoeléctricas de la cerámica, combinadas con la elasticidad del polímero. Los coeficientes de transmisión de ondas acústicas mejoran notablemente con el uso de estos *composites*.

Los piro- y ferro-efectos se emplean, entre otras técnicas, en memorias, sensores térmicos e infrarrojos, almacenamiento de imágenes, holografía, moduladores, filtros de colores, actuadores fotostrictivos y displays.

El efecto magnetoeléctrico está llamado a resolver problemas tanto en la *detección de campos magnéticos*, como en *actuadores electromagnéticos*. Las necesidades de medir campos magnéticos a partir de su manifestación como señales eléctricas, son innumerables. Se requiere medir campos magnéticos desde el dominio de los pT o fT (biomagnetismo) hasta las decenas de T (aceleradores de partículas elementales). Por otro lado, los actuadores electromagnéticos abrirán la posibilidad de comandos magnéticos operados por voltaje, en vez de por intensidad de corriente (se eliminará un número de los cableados gruesos característicos, por ejemplo, de la industria automotriz actual).

#### 4. CRISTALOFÍSICA DE LAS PROPIEDADES DE ACOPLAMIENTO.

##### 4.1. Generalidades.

Un aspecto central en la cristalofísica de las propiedades de acoplamiento está dado por las implicaciones de la simetría estructural sobre estas propiedades. La herramienta analítica idónea para este estudio es la Teoría de Grupos, específicamente la Teoría de las Representaciones Irreducibles (*irreps*). El tema de esta sección ha sido presentado a diferentes niveles de abstracción. La obra de Djeludev (47) emplea el formalismo de las *irreps*, con un lenguaje geométrico que intenta ser intuitivo. El artículo de Fuentes (48) se basa en formalismos matriciales, con empleo limitado de la teoría de grupos. El texto de Nowick (49) emplea sistemáticamente las *irreps*, con discusión detallada de los problemas asociados a las propiedades descritas por tensores axiales. En lo que sigue presentamos un resumen de las ideas básicas que conforman el tema, siguiendo las pautas dadas por Nowick. Para una intro-

ducción a la teoría de las *irreps* consultar, por ejemplo, el texto de Derek (50).

Sea cierta propiedad  $\mathbf{K}$ , que cumple  $\mathbf{Y} = \mathbf{K} \mathbf{X}$  ( $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$ : magnitudes, en general tensores, que se miden en el objeto). El procedimiento para establecer si  $\mathbf{K}$  es necesariamente nula o no en un cristal dado, comienza por identificar el grupo puntual estructural del cristal ( $G$ ) y la correspondiente tabla de *irreps* o tabla de Transformación de Coordenadas de Simetría (SCT). Las bases para dicho procedimiento se encuentran en el teorema que enunciamos a continuación.

##### TEOREMA FUNDAMENTAL

Dado un cristal y conocidos su grupo puntual y las tablas de caracteres de sus *irreps*, con sus bases correspondientes. Considérese una relación lineal entre dos magnitudes físicas del mismo, ambas expresadas como hipervectores (tensores cuyas componentes se escriben en forma de fila). Entonces se cumple:

(1) Solo están relacionadas por un coeficiente diferente de cero (se *acoplan*) aquellas magnitudes cuyas coordenadas de simetría pertenezcan a la misma *irrep* y tengan el mismo índice de degeneración.

(2) Cuando las coordenadas de simetría de *irreps* degeneradas se acoplan a través de un coeficiente dado, este mismo coeficiente será el que acople los compañeros (*partners*) de estas coordenadas de simetría.

Existe una restricción importante en este teorema: solo se aplica si las coordenadas de simetría están similarmente orientadas.

Para analizar la existencia de cierta propiedad  $\mathbf{K}$  en un cristal, basados en el teorema fundamental, es necesario realizar los siguientes pasos:

- 1) Identificar el grupo puntual del cristal.
- 2) Determinar la tabla de caracteres y las bases funcionales de las *irreps* de su grupo puntual en las SCT.
- 3) En la tabla anterior identificar las *irreps* que se corresponden con  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  de acuerdo con sus características tensoriales.
- 4) Investigar si existe una relación lineal entre las *irreps* de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ .
- 5) Si existe dicha relación, entonces  $\mathbf{K} \neq 0$  se concluye que la propiedad pudiera manifestarse en el material bajo estudio.

##### 4.2. Propiedades físicas en forma de vectores polares

Un vector polar que manifiesta acoplamiento entre dos propiedades físicas es la **piroelectricidad**. Esta propiedad cumple  $\mathbf{Y} = \mathbf{K} \mathbf{X}$ , donde  $\mathbf{X}$  es el escalar temperatura ( $\theta$ ) e  $\mathbf{Y}$  es el vector polar desplazamiento eléctrico ( $D$ ). Para que  $\mathbf{K} \neq 0$  es necesario que las *irreps* de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  estén relacionadas. Al ser  $\mathbf{X}$  un escalar, es invariante ante cualquier transformación, por lo que le corresponde la representación totalmente simétrica  $A_1$ . A las *irreps* de  $\mathbf{Y}$  se les denota  $\Gamma_{xyz}$  por su característica de vector polar.

Si  $A_1$  no aparece en la descomposición de  $\Gamma_{xyz}$  en el grupo puntual del cristal que se estudia, entonces  $\mathbf{K} \equiv 0$ .

Examinando las SCT se deduce que  $\mathbf{K} \equiv 0$ , es decir, es imposible que exista piroelectricidad, en las clases cúbicas y en los grupos  $D_{nh}$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$ ,  $S_n$ ,  $C_n$ . Para los grupos  $C_n$  y  $C_{nv}$ , la componente  $z$  de las coordenadas de simetría pertenece a  $A_1$ , por ello  $\mathbf{K} = (0, 0, K_3)$ . Para el grupo  $C_s$  las componentes  $X$  e  $Y$  pertenecen a  $A_1$ , luego  $\mathbf{K} = (K_1, K_2, 0)$ . Para  $C_1$ , que no posee operaciones de simetría más que la trivial,  $\mathbf{K} = (K_1, K_2, K_3)$



4.8. Tabla resumen

A modo de resumen de la discusión precedente, se presenta la Tabla 6, que muestra los efectos de acoplamiento posibles en cristales asociados a los grupos puntuales cristalográficos. En los casos de propiedades de acoplamiento magnético, se dan como posibles aquellas propiedades para las cuales se tiene al menos un grupo de simetría magnética, derivado del grupo ordinario considerado, para el cual el efecto analizado es posible.

TABLA VI. EFECTOS DE ACOPLAMIENTO ELÉCTRICO Y MAGNÉTICO. GRUPOS PUNTALES CRISTALOGRAFICOS.

Sist. Cryst	Int	Sch	tipo	PRE	PZE	PRM	PZM	ME
triclinico	1	C <sub>1</sub>	e	+	+	+	+	+
	-1	C <sub>1</sub>	c					
monoclinico	2	C <sub>2</sub>	e	+	+	+	+	+
	m	C <sub>2</sub>	nc-ne	+	+	+	+	+
	2/m	C <sub>2h</sub>	c			+	+	
ortorrómbico	222	D <sub>2</sub>	e		+		+	+
	2mm	C <sub>2v</sub>	nc-ne	+	+		+	+
	mmm	D <sub>2h</sub>	c				+	
tetragonal	4	C <sub>4</sub>	e	+	+	+	+	+
	-4	S <sub>4</sub>	nc-ne		+	+	+	+
	4/m	C <sub>4h</sub>	c			+	+	
	422	D <sub>4</sub>	e		+		+	+
	4mm	C <sub>4v</sub>	nc-ne	+	+		+	+
	-42m	D <sub>2d</sub>	nc-ne		+		+	+
trigonal	4/mmm	D <sub>4h</sub>	c				+	
	3	C <sub>3</sub>	e	+	+	+	+	+
	-3	S <sub>6</sub>	c			+	+	
	32	D <sub>3</sub>	e		+		+	+
	3m	C <sub>3v</sub>	nc-ne	+	+		+	+
	-3m	D <sub>3d</sub>	c				+	
hexagonal	6	C <sub>6</sub>	e	+	+	+	+	+
	-6	C <sub>3h</sub>	nc-ne		+	+	+	
	6/m	C <sub>6h</sub>	c			+	+	
	622	D <sub>6</sub>	e		+		+	+
	6mm	C <sub>6v</sub>	nc-ne	+	+		+	+
	-6m2	D <sub>3h</sub>	nc-ne		+		+	+
cúbico	6/mmm	D <sub>6h</sub>	c				+	
	23	T	e		+		+	+
	m3	T <sub>h</sub>	c				+	
	432	O	e					+
	-43m	T <sub>d</sub>	nc-ne		+			
m3m	O <sub>h</sub>	c						

Leyenda: Int: notación internacional; Sch: Schoenflies. e: enantiomórfico; c: céntrico; nc-ne: no céntrico-no enantiomórfico. +: posible. PRE: piroelectricidad; PZE: piezoelectricidad; PRM: piromagnetismo; PZM: piezomagnetismo; ME: efecto magnetoeléctrico

5. REPRESENTACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROPIEDADES DE ACOPLAMIENTO. EL USO DE ARMÓNICOS ESFÉRICOS SIMETRIZADOS.

Como complemento de la representación tensorial de las propiedades, empleada en las secciones anteriores, se emplea también la representación mediante las superficies de los módulos longitudinales  $K(h)$ . El artículo (51) contiene un resumen sobre los formalismos asociados a este tipo de representación. La generalización de los algoritmos de representaciones superficiales con vistas a la consideración de propiedades asociadas a tensores axiales requiere las siguientes ampliaciones.

Sea  $K_{ij...n}$  una propiedad tensorial polar o axial. La representación de su superficie longitudinal  $K(h)$  está dada por:

$$K(h) = \sum_{ij...n} h_i h_j \dots h_n K_{ij...n} \tag{1}$$

donde  $h_i$  son los cosenos directores de la orientación  $h$  respecto a los ejes cristalográficos (ortogonales)  $OX_i$ . Los efectos de la simetría, considerando la naturaleza polar o axial de  $K_{ij...n}$  afectan la forma de la superficie  $K(h)$ . Esto tiene lugar a través de la ecuación (1), al aplicarse las condiciones que afectan a las componentes del tensor  $K_{ij...n}$ . En los cristales pertenecientes a grupos puntuales enantiomórficos, las superficies asociadas a tensores axiales son iguales a las de sus correspondientes tensores polares. Si la simetría de inversión es válida, entonces aparecen ciertas diferencias. Hay un aspecto interesante: cuando existen valores negativos en la propiedad longitudinal las superficies de tensores axiales cambian su signo, bajo operaciones de simetría ordinaria que incluyen la operación de inversión. Si se tiene en cuenta este aspecto, la forma de la superficie longitudinal del tensor axial satisface la simetría del grupo puntual (principio de Neuman). Para una propiedad axial,  $B(h)$ , la expresión analítica generalizada de esta idea es:

$$B(G \cdot h) = \pm |G| B(h) \tag{2}$$

Los signos (+) y (-) se corresponden respectivamente con simetría ordinaria y complementaria (antisimetría).

Como ilustración, en la Figura 3 se presenta el coeficiente magnetoeléctrico longitudinal  $m(h)$  para un cristal de  $LiCoPO_4$  en representación superficial. Para el cálculo de esta superficie se han tomado las componentes  $m_{ij}$  del artículo (19), donde se dan valores numéricos para estos parámetros.

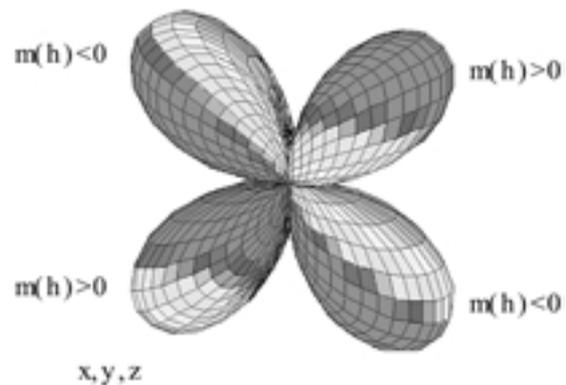


Figura 3: Módulo magnetoeléctrico longitudinal de  $LiCoPO_4$ . El grupo puntual es  $C_s = m$ . El plano ecuatorial es un espejo ordinario de simetría, por lo que  $m(h)$  cambia de signo ante la reflexión.

A continuación se presenta la adaptación del tratamiento de armónicos esféricos simetrizados (52) para las representaciones superficiales al problema de los tensores axiales. El algoritmo general es el que describen las siguientes ecuaciones:

$$B(h) = e_i^\mu k_i^\mu(h) \quad e_i^\mu = \int B(h) k_i^\mu dh \tag{3}$$

Los armónicos esféricos simetrizados  $k_i^{\pm}(h)$  deben cumplir la siguiente condición:

$$k_i^{\pm}(G \cdot h) = \pm |G| k_i^{\pm}(h) \quad (4)$$

Las funciones simetrizadas que se toman como base para las superficies de los tensores axiales no son las mismas que se utilizan para tensores polares. En el caso de superficies magnéticas, las funciones base se seleccionan entre aquellas que están asociadas con rotaciones propias (sin incluir la inversión) del grupo puntual ordinario.

**6. PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE POLICRISTALES. EFECTO DE LA TEXTURA.**

**6.1. Función de distribución de orientaciones (FDO)**

Uno de los principales problemas teóricos de la Ciencia de Materiales es el pronóstico de las propiedades macroscópicas de un policristal. En su solución interviene un número elevado de factores, como son la heterogeneidad de fases y estructuras, los defectos estructurales, el papel de las fronteras, los fenómenos de percolación y la textura. El Análisis de Texturas aporta a estos cálculos la solución de la influencia de la distribución de orientaciones. Se tienen casos en que esta influencia es decisiva, por ejemplo en el pronóstico de propiedades magnéticas. En otras situaciones, por ejemplo en superconductividad, los fenómenos de percolación pueden ser más importantes que la textura.

La textura se describe cuantitativamente (52) a través de la función de distribución de orientaciones, **FDO**  $f(g)$ , dada por el volumen relativo ( $dV/V$ ) de cristalitas orientadas en el entorno de los ángulos de Euler  $g = (\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ :

$$\frac{dV}{V} = f(g)dg \quad dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin\phi d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (5)$$

Una aplicación interesante de las herramientas del Análisis Cuantitativo de Texturas a ferroelectricos se puede encontrar en el trabajo de Ricote y Chateigner (53).

Damos a continuación una idea resumida sobre el cálculo de propiedades de policristales a partir de las propiedades del monocristal y del conocimiento de la textura.

**6.2 El problema del promedio**

El promedio de una propiedad es el valor macroscópico experimental de la propiedad considerada. El cálculo de propiedades promedio requiere la consideración de la interacción entre los cristales que forman una cerámica u otro material policristalino. Este factor complica -en ocasiones de manera considerable- el análisis teórico. A continuación se presenta de manera resumida la naturaleza del problema cuantitativo a resolver.

Considérense la acción  $X$  y la respuesta  $Y$  a nivel de medias macroscópicas  $\bar{X}, \bar{Y}$  en el volumen  $V$  de una muestra policristalina:

$$\bar{X} = \frac{1}{V} \int_V X dV \quad \bar{Y} = \frac{1}{V} \int_V Y dV \quad (6)$$

La media de la propiedad  $\bar{K}$  está dada por una ecuación análoga a (6). La propiedad promedio  $\langle K \rangle$  se define como la cantidad que satisface

$$\bar{Y} = \langle K \rangle \bar{X} \quad (7)$$

Se puede demostrar que la media es una descripción aproximada de la propiedad promedio. Matemáticamente (52):

$$\bar{Y} = \bar{K} \cdot \bar{X} + \frac{1}{V} \int_V \Delta K \cdot \Delta X dV \quad (8)$$

Se aprecia que la ecuación (8) se reduce a (7), con  $\langle K \rangle = \bar{K}$ , sólo en caso de que la variable independiente sea constante en el volumen del policristal ( $\Delta X = 0$ ).

Para ilustrar el problema que analizamos se presenta en la Figura 4 un ejemplo ideal de caracterización de la elasticidad en dos muestras que representan casos extremos en relación con la disposición espacial de los cristales que forman la muestra.

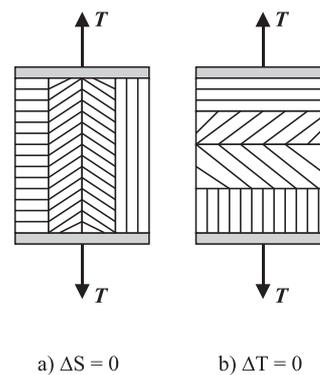


Figura 4. Elasticidad policristalina en dos modelos extremos. La muestra (a) posee los cristales constituyentes colocados de manera que la deformación es constante. En (b) el esfuerzo es invariante.

La deformación es igual para todos los cristales que forman la muestra (a). Si este experimento se describe con la ley de Hooke escrita de la forma  $T = c S$  ( $X \rightarrow S$ ), entonces la aproximación de la media funciona bien:  $\langle c \rangle = \bar{c}$  ( $\Delta S = 0$  en el volumen de la muestra, aproximación de Voigt).

El caso (b) se caracterizaría adecuadamente en la formulación inversa  $S = sT$ . Para esta situación la aproximación adecuada es  $\langle s \rangle = \bar{s}$  ( $\Delta T = 0$ , aproximación de Reuss).

Una muestra real presentará una estructura intermedia entre (a) y (b), de modo que ni  $S$  ni  $T$  son constantes. La calidad de las magnitudes medias como representación de las propiedades promedio variará según el caso concreto.

**6.3. Aproximaciones al cálculo de promedios**

La primera aproximación al cálculo de propiedades promedio es naturalmente la media volumétrica. En la práctica esta aproximación funciona aceptablemente si la propiedad considerada muestra una anisotropía moderada, o si la microestructura se aproxima a alguna de las configuraciones límites de la Figura 4. Más adelante se ilustra su aplicación a casos reales.

Un siguiente paso de aproximación es la llamada aproximación de Hill. En el ejemplo expuesto sobre elasticidad policristalina, a diferencia de lo que sucede con monocristales, las propiedades medias  $\bar{c}$  y  $\bar{s}$  y no se relacionan exactamente como magnitudes inversas  $\bar{c} \neq (\bar{s})^{-1}$ . La proposición de Hill es:

$$\langle c \rangle \geq \frac{1}{2} \left[ \bar{c} + (\bar{s})^{-1} \right] \quad (9)$$

Actualmente se trabaja en el desarrollo de mejores aproximaciones que la de Hill (54, 55). Matthies (56) ha propuesto un método alternativo basado en *medias geométricas*. El desarrollo de técnicas experimentales del tipo de la microscopía electrónica de imagen orientacional (57) abre las puertas para la determinación de la llamada *función de distribución de desorientaciones*. La información que brinda esta magnitud es la distribución de orientaciones de los cristales vecinos a un cristal dado. El volumen de datos que se maneja en una investigación de este tipo es realmente importante, pero las técnicas contemporáneas de cómputo permiten utilizar esta información para calcular en detalle la interacción intragranular, punto a punto en todo el volumen de la muestra, y así alcanzar un pronóstico muy certero de las propiedades promedio (58).

Entre los grupos representativos de la vanguardia actual en el cálculo de propiedades de policristales se encuentran los encabezados por el pionero del Análisis Matemático de Texturas, profesor H. J. Bunge (58), H. R. Wenk (59) y P. Van Houtte (60).

#### 6.4. Aplicaciones de la aproximación de la media

En la aproximación de la media volumétrica, la función de peso estadístico asociada a las distintas orientaciones es la FDO. Sea  $K_{ij...n}$  el tensor de rango  $r$  asociado a la propiedad  $K$  en cierto monocristal. Considerando solamente el efecto de la textura, la propiedad considerada en un policristal de FDO  $f(g)$  será:

$$\bar{K}_{ij...r} = \int K_{ij...r}(g) f(g) dg \quad (10)$$

Las referencias (61-63) presentan aplicaciones diversas del cálculo de propiedades policristalinas en la aproximación de la media.

El formalismo de armónicos esféricos simetrizados mencionado en la sección 4, es aplicable a las representación superficial de propiedades policristalinas y proporciona un camino para el cálculo de promedios. Los trabajos (48, 51, 64-66) presentan una descripción sistemática del tratamiento por representación superficial de las propiedades medias de materiales policristalinos texturados.

Como ejemplos de la influencia de la textura sobre las propiedades de acoplamiento en electrocerámicas, se presentan los casos (bien diferentes) correspondientes a las Figuras 5 y 6. Los análisis detallados de estos dos ejemplos se encuentran en las referencias (51) y (64).

La Figura 5 muestra cortes de las superficies piezoeléctricas longitudinales calculadas para un monocristal y una cerámica de BaTiO<sub>3</sub>. La cerámica policristalina no exhibe textura cristalográfica, pero ha sido polarizada a saturación, por lo que sí posee textura eléctrica. Los valores del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  se leen en las gráficas como los radiovectores desde

el origen hasta las curvas, para el valor nulo del ángulo polar ( $\alpha = 0$ ). Los parámetros correspondientes a las diferentes condiciones examinadas son los siguientes.

$$d_{33} \text{ (monocristal)} = 85.6 \text{ pC/N}$$

$$d_{33} \text{ (cerámica, calculado)} = 134 \text{ pC/N}$$

De la referencia (67), el valor experimental de  $d_{33}$  para la cerámica BaTiO<sub>3</sub> es 190 pC/N. ¿Cómo puede ser que el policristal exhiba mayor  $d_{33}$  que el monocristal? En un cristal de BaTiO<sub>3</sub>, el máximo de  $d(h)$  no radica en la dirección del eje polar, sino para un ángulo polar de unos 50°. En la cerámica policristalina polarizada, una cantidad de granos posee su dirección de elevada  $d(h)$  a lo largo del eje  $z$  de la muestra.

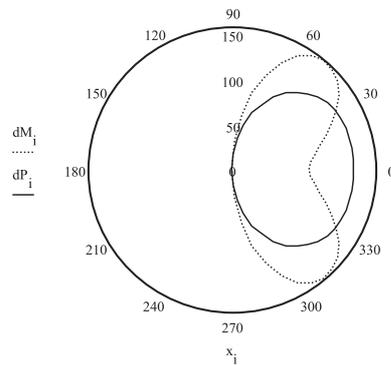


Figura 5: Cortes de las superficies  $d(h)$  para BaTiO<sub>3</sub>. Curva de puntos: monocristal. Curva continua: cerámica policristalina sin textura cristalográfica, polarizada a saturación.

Una característica importante de los ferroeléctricos de Aurivillius es que tienden a cristalizar en forma de discos, con el vector polarización eléctrica acostado en el plano ( $a, b$ ) del disco. Esto produce una marcada tendencia a la formación de texturas cristalográficas tipo (0, 0, 1), desfavorables para el efecto piezoeléctrico policristalino. Esta situación se describe en la Figura 6. El máximo módulo piezoeléctrico lo exhibe la muestra monocristalina, en segundo lugar se ubica el policristal sin textura inicial y finalmente se tiene la cerámica texturada (0, 0, 1), con un efecto piezoeléctrico sumamente débil.

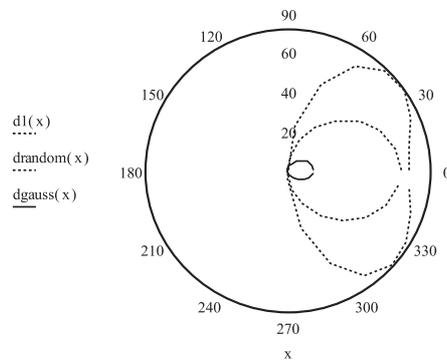


Figura 6: Cortes de las superficies  $d(h)$  para cerámicas tipo Aurivillius modeladas en computadora. Curva discontinua ( $d1$ ): monocristal. Curva de puntos ( $d_{random}$ ): policristal, sin textura inicial, polarizado. Curva continua ( $d_{gauss}$ ): policristal con textura característica (001).

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Ikeda, T. "Fundamentals of piezoelectricity." Oxford Univ. Press, Oxford (1990).
2. Madelung, O.; Martienssen, W. (editores). "Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology" Grupo III, Vol. 11, Springer-Verlag, New York (1996).
3. Durán-Martín, P.; Castro, A.; Ramos, P.; Millán, P.; Jiménez, B. "Anisotropía ferroeléctrica en compuestos laminares del tipo  $\text{Bi}_{1-2x}\text{Te}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr., **37**, 143 (1998).
4. Pardo, L.; Moure, A.; Castro, A.; Millán, P.; Alemany, C.; Jiménez, B. "Microestructura y piezoelectricidad de cerámicas de  $\text{Bi}_2\text{TiNbO}_6$ , obtenidas a partir de precursores activados mecanocuquímicamente". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr., **38**, 563 (1999).
5. Villegas, M.; Fernández, J. F.; Durán, P.; Moure, C. "Nuevas perspectivas en piezoelectrónicos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **36**, 179 (1997).
6. Lascano, L.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Moure, C.; Durán, P.; Fernández, J. F. "Materiales cerámicos texturados  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_{0.5-x}\text{O}_{2+3x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ). Parte I. Sinterización y estructura". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **38**, 568 (1999).
7. Lascano, L.; Caballero, A. C.; Villegas, M.; Moure, C.; Durán, P.; Fernández, J. F. "Materiales cerámicos texturados  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_{0.5-x}\text{O}_{2+3x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ). Parte II. Propiedades dieléctricas". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr., **38**, 577 (1999).
8. Maiorov, M.; Blums, E.; Hanson, M.; Johanson, C. "High field magnetization of the colloidal Mn-Zn ferrite." J. Magn. Magn. Mater. **201**, 95 (1999).
9. Malwah, M. L.; Bene, R. W.; Walsler, R. M. "High frequency pyromagnetic measurements of cobalt sulfide selenide (CoS<sub>2</sub>-xSex)." AIP Conf. Proc. **24**, 389 (1975).
10. Schaffer, W. J.; Bene, R. W.; Walsler, R. M. "Pyromagnetic study of the spin-reorientation transition in ytterbium orthoferrite (YbFeO<sub>3</sub>)." Phys. Rev. B, **10**, 255 (1974).
11. Kaczkowski, Z.; Lanotte, L.; Muller, M.; Ruuskanen, P. "Elasticity moduli and structure of the Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Ta<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B7 alloy." J. Non-Cryst. Solids **250-252** (1999).
12. Kaczkowski, Z.; Duhaj, P.; Vlasa, G.; Ruuskanen, P. "Piezomagnetic properties of the Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B9 alloy." J. Non-Cryst. Solids **740-745** (1999).
13. Restorff, J. B.; Wun-Fogle, M.; Clark, A. E. "Piezomagnetic properties, saturation magnetization, and  $\Delta E$  effect in DyZn at 77 K." J. Appl. Phys. **83**, 7288 (1998).
14. Korolyuk, A. P.; Tarakanov, V. V.; Khizhnyi, V. I.; Seleznev, V. N.; Strugatskii, M. B. "Magnetoacoustic oscillations in antiferromagnet FeBO<sub>3</sub>." Fiz. Nizk. Temp. **22**, 924 (1996), en ruso.
15. Gnatchenko, S. L.; Chizhik, A. B.; Bedarev, V. A.; Kharchenko, N. F. "Staggered magnetization reversal of orthorhombic noncentrosymmetric antiferromagnet DyFeO<sub>3</sub>." Fiz. Nizk. Temp. **21**, 956 (1995), en ruso.
16. Gomonai, E. V. "Magnetostriction and piezomagnetism of noncollinear antiferromagnet manganese nickel nitride (Mn<sub>3</sub>NiN)." Phase Transitions **18**, 93 (1989).
17. Ko, T.; Bang, G.; Shin, J. "Structural distortions and electrical properties of magnetoelectric layered perovskites: Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> - nBiFeO<sub>3</sub> ( $n=1&2$ )." Korean J. Ceram. **4**, 83 (1998).
18. Rivera, J. P. "Anisotropy of magnetic susceptibility of LiCoPO<sub>4</sub> single crystal." J. Korean Phys. Soc. **32**, 1855 (1998).
19. Kornev, I.; Rivera, J. P.; Gentil, S.; Jansen, A. G. M.; Bichurin, M.; Schmid, H.; Wyder, P. "Magnetolectric properties of LiCoPO<sub>4</sub>: microscopic theory." Physica B **271**, 304 (1999).
20. M. Mahesh; Srinivas, A.; Kumar, G. S.; Suryanarayana, S. V. "Investigation of the magnetoelectric effect in BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid solutions." J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8131 (1999).
21. Sosnowska, I.; Przenioslo, R.; Fischer, P.; Murashov, V. A. "Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.93</sub>La<sub>0.07</sub>FeO<sub>3</sub>." J. Magn. Magn. Mater. **160**, 384 (1996).
22. Chikazumi, S. "Puzzle of magnetite. Structure of low-temperature phase." Rigaku Denki Janaru **28**, 1 (1997), en japonés.
23. Wiegelmann, H.; Vitebsky, I. M.; Stepanov, A. A.; Jansen, A. G. M.; Wyder, P. "Magnetolectric phenomena in R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> rare-earth cuprates" Key Eng. Mater. **155**, 429 (1999).
24. Wiegelmann, H.; Vitebsky, I. M.; Stepanov, A. A.; Jansen, A. G. M.; Wyder, P. "Magnetolectric effect in R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (R = Gd, Sm, and Nd)." Phys. Rev. B: Condens. Matter **55**, 15304 (1997).
25. Smirnov, A. I. "New magnetoelectric effects in the anti-ferromagnet Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>." Czech. J. Phys. **46**, 2139 (1996).
26. Muto, M.; Tanabe, Y.; Iizuka-Sakano, T.; Hanamura, E. "Magnetolectric and second-harmonic spectra in antiferromagnetic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **57**, 9586 (1998).
27. Brown, P. J.; Forsyth, J. B.; Tasset, F. "A study of magnetoelectric domain formation in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." J. Phys.: Condens. Matter **10**, 663 (1998).
28. Graham, E. B.; Raab, R. E. "Macroscopic theory of reflection from antiferromagnetic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1863 (1997).
29. Popov, Yu. F.; Belov, D. V.; Vorob'ev, G. P.; Zvezdin, A. K.; Kadomtseva, A. M.; Lukina, M. M.; Tegeranchi, M. M. "Magnetolectric effect and magnetic phase transitions in (FexCr<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals." Zh. Eksp. Teor. Fiz. **109**, 891 (1996), en ruso.
30. Popov, Yu. F.; Zvezdin, A. K.; Kadomtseva, A. M.; Tegeranchi, M. M.; Vorob'ev, G. P.; Timofeeva, V. A.; Ustinin, D. M. "Magnetolectric effect and toroidal ordering in the crystals of Ga<sub>2-x</sub>FexO<sub>3</sub>." Zh. Eksp. Teor. Fiz. **114**, 263 (1998), en ruso.
31. Iwata, N.; Uga, M.; Kohn, K. "Magnetic-field-induced transition of thulium manganese oxide TmMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>." Ferroelectrics **204**, 97 (1997).
32. Koyata, Y.; Kohn, K. "Low-temperature phase transition in ErMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>." Ferroelectrics **204** 115-124 (1997).
33. Koyata, Y.; Nakamura, H.; Iwata, N.; Inomata, A.; Kohn, K. "Electric and magnetic low-temperature phase transitions of YbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>." J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1383 (1996).
34. Ikeda, A.; Kohn, K. "Magnetolectric effect and low-temperature phase transitions in YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>." Ferroelectrics **169**, 75 (1995).
35. Kato, S.; Kohn, K.; Ishikawa, M. "Ferroelectricity of holmium manganese oxide HoMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with helical spin ordering." Ferroelectrics **203**, 323 (1997).
36. Saito, K.; Kohn, K. "Magnetolectric effect and low-temperature phase transitions of TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>." J. Phys.: Condens. Matter **7**, 2855 (1995).
37. Kumar, M. Senthil; Rivera, J. P.; Ye, Z. G.; Gentil, S. D.; Schmid, H. "Magnetolectric effect in Co-Cl boracite." Ferroelectrics **204**, 57 (1997).
38. Rivera, J. P.; Schmid, H. "On the birefringence of magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub>." Ferroelectrics **204**, 23 (1997).
39. Wiegelmann, H.; Ponomarev, B. K.; van Tol, J.; Jansen, A. G. M.; Wyder, P.; Red'kin, B. S. "Magnetolectric properties of ferroelectric rare earth molybdates." Ferroelectrics **183**, 195 (1996).
40. Bouree, F.; Baudour, J. L.; Elbadraoui, E.; Musso, J.; Laurent, C.; Rousset, A. "Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminum iron oxide FeAlO<sub>3</sub> from neutron powder diffraction." Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **B52** 217 (1996).
41. Shin, K. H.; Inoue, M.; Arai, K. I. "Properties of elastically coupled magneto-electric elements." Nippon Oyo Jiki Gakkaishi **22**, 697 (1998), en japonés.
42. Bichurin, M. I.; Kornev, I. A.; Petrov, V. M.; Lisnevskaya, I. V. "Investigation of magneto-electric interaction in composites." Ferroelectrics **204**, 289 (1997).
43. Tanaka, K.; Matsui, T. "Magnetolectric converter with high sensitivity and excellent heat resistance." Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 96-19883 19960206 (1997), patente escrita en japonés.
44. Chen, D.; Qui, Q.; Xiong, M. "Study on sintered magnetoelectric composite material." Huanan Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban **24**, 111 (1996).
45. Kittel, Ch. "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley & Sons, N. York (1996).
46. du Trémolet, E. "Magnetostriction, theory and applications of magnetoelasticity". CRC Press, Boca Ratón, Fl. (1993).
47. Djeludev I. C. "Física de los cristales y simetría", Nauka, Moscú, (1987), en ruso.
48. Fuentes L. "Magnetic-Coupling Properties in Polycrystals", Textures and Microstructures **30**, 167 (1997).
49. Nowick A. S. "Crystal Properties Via Group Theory", Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1995).
50. Derek J. S. "A Course in the Theory of Groups (Graduate Texts in Mathematics, Vol 80)", F. W. Gehring (Editor), Sheldon Axler (Editor) 2nd edition, Springer Verlag, Berlin, (1996).
51. Fuentes, L.; Jiménez, B.; Ríos-Jara, D. "El problema de la textura en ferroeléctricos de Aurivillius". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio **38**, 394 (1999).
52. Bunge, H. J. "Texture Analysis in Material Science", Butterworths, London (1982).
53. Ricote, J.; Chateigner, D. "Quantitative texture analysis applied to the study of preferential orientations in ferroelectric thin films". Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio **38**, 587 (1999).
54. Zuo, L., Humbert, M., Esling, C. (1992). *Elastic properties of polycrystals in the Voigt-Reuss-Hill approximation*. J. Appl. Cryst. Vol. 25, p. 751.
55. Diz, J., Humbert, M. (1992). *Practical aspects of calculating the elastic properties of polycrystals from the texture according to different models*. J. Appl. Cryst. Vol. 25, p. 756
56. Matthies, S., Humbert, M., Schuman, C. (1994). *On the use of the geometric mean approximation in residual stress analysis*. Phys. Status Sol. (B). Vol 186, pp. K41-K44.
57. Schwarzer, R. A. "Automated crystal orientation mapping using a computer-controlled SEM". Micron **28**, 249 (1997).
58. Bunge, H. J. "Texture - the key to physics of polycrystalline materials". Materials Science Forum **273-275**, 3 (1998).
59. Kallend, J. S., Cocks, U. F., Rollet, A. D., Wenk, H. R. "Operational texture analysis". Materials Science and Engineering **A132**, 1 (1991).
60. Van Houtte, P. "Treatment of elastic and plastic anisotropy of polycrystalline materials with texture". Materials Science Forum **273-275**, 67 (1998).
61. Humbert, M., Diz, J. (1991). *Some practical features for calculating the polycrystalline elastic properties from texture*. J. Appl. Cryst. Vol. 24, p. 978.
62. Humbert, M., Wagner, F., Philippe, M. J., Esling, C. (1991). *Relation between texture and anisotropic properties: some applications to low symmetry materials*. Text. and Microstruct., Vols 14-18, pp. 443-461.
63. Imhof, J. (1989). *On the effective physical properties of polycrystalline materials*. Acta Cryst. **A45**, p. 357.
64. Fuentes, L.; Raymond, O. "Texture, piezoelectricity and ferroelectricity". Textures and Microstructures, **23**, 221 (1995).
65. Raymond, O.; Fuentes, L.; Gómez, J. I. "Surface representation of polycrystal physical properties: All crystal classes, simple average approximation." Textures and Microstructures, **28**, 81 (1996).
66. Raymond, O., Fuentes, L., Gómez, J. I. "Computer-oriented real spherical harmonics for texture and properties analyses." Textures and Microstructures, **28**, 93 (1996).
67. Berlincourt D.A.; Curran D.R.; Jaffe H. "Piezoelectric and piezomagnetic materials and their function in transducers." Physical acoustics, Vol. 1, Part A, Ed. by Mason W.P., Academic Press, London (1964).

Recibido: 30.07.00  
Aceptado: 16.02.01