Propiedades Térmicas: Prácticas

Alberto Peinador Veiga, Universidad de Sevilla, 31 de Mayo de 2024

1. Práctica 1: ciclo de histéresis.

Respuesta temporal y parámetros característicos

En la Figura 1 se representan los resultados de campo eléctrico y polarización con respecto al tiempo. En ellos se ve como en todos los casos, el campo eléctrico se mantiene independiente de la temperatura, lo cual es esperable, ya que este solo depende del potencial que se aplique y el espesor de la muestra.

En cuanto a la polarización, temperatura alta la forma de la curva es muy similar a la del campo eléctrico. Esto concuerda con un régimen paraeléctrico. A temperaturas menores, la polarización aumenta rápidamente en tiempos en los que el campo eléctrico es bajo hasta que llega a saturar, coincidiendo con la descripción de un ferroeléctrico. En el punto intermedio (C6.DAT) se puede percibir una combinación de ambas curvas.

La polarización remanente es la polarización cuando el campo eléctrico es nulo, mientras que el campo coercitivo es el campo eléctrico al que se anula la polarización. Para obtener estos parámetros se busca en los datos estos puntos, o en su defecto los más cercanos.

También se han tomado datos en ambas regiones: campo coercitivo y polarización remanente en ambos sentidos.

Los valores para el TGS se representan en la Figura 2, junto a ellas se representa también el cuadrado de la polarización remanente, que según la teoría de Landau debería ser lineal con la temperatura. Sin embargo, con tan solo estos 3 puntos, parece no serlo en este rango de temperaturas. Si hacemos este mismo análisis con todas las curvas proporcionadas (Figura 3) se comprueba que sí existe un régimen lineal.

Tabla 1: Valores de P_r y E_c recogidos tanto para el TGS como para LATGS, calculados tomando la media entre los tres puntos más cercanos. Los valores se presentan en con las mismas unidades que en la Figura 1 y la temperatura en Kelvin.

Muestra	Sentido	Τ	P_r	E_c
TGS	(+)	310 318,6 324,6	1,826 0,535 0,011	799,3 558,9 149,2
	(-)	310 318,6 324,6	$ \begin{array}{r} -0,511 \\ -1,813 \\ -0,522 \\ -0,004 \end{array} $	$ \begin{array}{r} -814,7 \\ -554,7 \\ -153,2 \end{array} $
LATGS	(+) (-)	310 310	1,454 $-1,105$	818,6 $-1213,2$

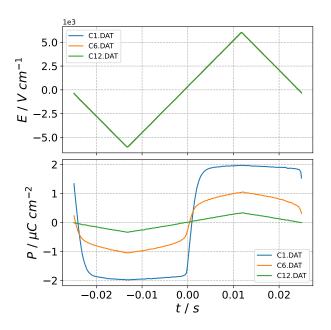


Figura 1: Campo eléctrico y polarización como función del tiempo a distintas temperaturas.

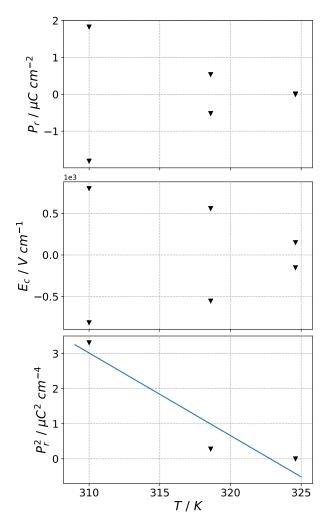


Figura 2: Polarización remanente (a) y campo coercitivo (b) frente a temperatura así como una comprobación de la teoría de Landau (c)

Tanto en las Figuras 2 y 3 se aprecia la disminución de tanto el campo coercitivo como de la polarización remanente. Es decir, los ciclos se estrechan (reducción de campo coercitivo) y desaparece la polarización remanente, pasando entonces de un ciclo de histéresis a, esencialmente, una recta. La respuesta lineal se asocia a una fase paraeléctrica y la pérdida gradual de P_r y E_c parece indecar que se trata de una transición de segundo orden, ya que el ciclo no desaparece abruptamente.

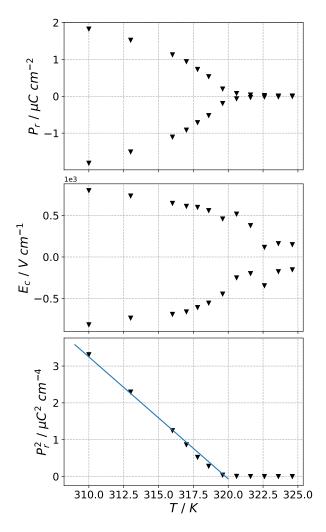


Figura 3: Mismo análisis que el de la Figura 2 incluyendo todas las temperaturas

Asimetría en el ciclo LATGS

Retomando los resultados resumidos en la Tabla 1, se observa que los ciclos del TGS están bastante centrados, ya que los valores son bastante independientes del sentido en que se midan.

Por otra banda, el LATGS sí presenta un desplazamiento, al menos, en el campo eléctrico. Este desplazamiento es de $\Delta E = 394,6~V~cm^{-1}$ hacia el sentido negativo del campo. Este desplazamiento se explica como un campo eléctrico interno generado en el material.

En cuanto al desplazamiento vertical del ciclo no es correcto calcularlo con la polarización remanente recogida en la Tabla 1, puesto que ΔE provoca una disminución (en valor absoluto) de la polarización remanente

negativa. Para obtener este desplazamiento, lo más correcto es utilizar la polarización de saturación. Los valores de polarización de saturación se obtienen buscando el máximo y el mínimo del ciclo; los valores obtenidos han sido: $P_{sat, (-)} = -1,755 \ \mu C \ cm^{-2}$ y $P_{sat, (+)} = 1,577 \ \mu C \ cm^{-2}$. Resultando un desplazamiento de $\Delta P = -0.178 \ \mu C \ cm^{-2}$. Si en lugar de la polarización de saturación usamos la polarización espontánea, obtenida mediante un ajuste lineal a los extremos de los ciclos (Figura 4), se calcula un desplazamiento de de $\Delta P = -0.228 \ \mu C \ cm^{-2}$. El hecho dde que sean diferentes los desplazamientos según qué parámetro de referencia escojamos no debería sorprender, principalmente por dos motivos: el desplazamiento en E puede tener también repercusión sobre P_s y puede implicar que no se llegue del todo a la saturación. En este caso, que el desplazamiento calculado por las polarizaciones de saturación sea menor (en valor absoluto) que el calculado por polarización espontánea puede ser un indicio de que no se esté alcanzando la misma polarización que para campos positivos.

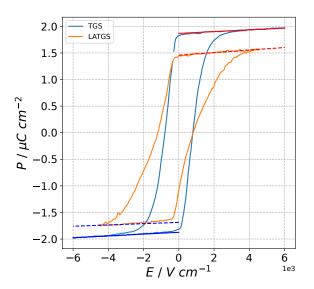


Figura 4: Cálculo de la polarización espontánea para las muestras TGS y LATGS medidas a una temperatura de 310 K.

Otra manera de corregir esto sería aplicar una corrección al campo, centrando el ciclo en E para calcular el desplazamiento por una polarización remanente corregida al campo interno del material. Mediante este método el desplazamiento calculado ha sido de $\Delta P_r = -0.326$. Es el mayor pero es el único método que no se ve afectado por el desplazamiento en E, ya que como se discutió anteriormente, los otros dos métodos están comprometidos. Por último en las instrucciones para esta memoria se dibujan ciclos para el LATGS a más temperaturas. En ellos se aprecia un desplazamiento del ciclo hacia el lado positivo del campo. El sentido en que se desplace el signo tan solo es indicativo del sentido en el que se colocó la muestra boca abajo. El desplazamiento a la derecha es lo suficientemente significativo como para que a simple vista se vea cómo no se alcanza la saturación.

Para mejorar estos resultados sería necesario tomar medidas a mayor campo. Para conseguir hacer esto, como se mencionó en el apartado 1, el campo solo depende del potencial y del espesor, así que sería necesario o aplicar un potencial mayor o preparar una muestra más fina.

2. Práctica 2: constante dieléctrica.

Constante dieléctrica

En la Figura 5 se representa la constante dieléctrica calculada con la ecuación (1). Se perciben diferencias notables entre las dos muestras. El TGS puro presenta un pico muy pronunciado en la temperatura de Curie $(T_c \approx 322~K)$, por simple inspección parece que esta temperatura se desplaza, buscando el máximo de ambas curvas, se encuentra una diferencia de aproximadamente 0,3 K.

$$\varepsilon = \frac{C \ d}{\varepsilon_0 \ S} \tag{1}$$

Las diferencias principales que se encuentran entre las dos curvas son el ancho e intensidad del pico. El LATGS presenta un pico mucho más ancho y un orden de magnitud más bajo que el de TGS. Este ancheamiento es útil en el diseño de sensores, ya que producirá una señal más estable en las proximidades del pico.

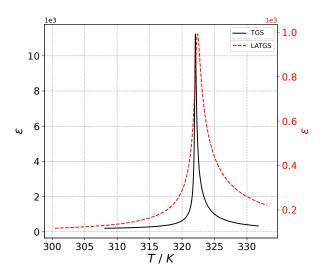


Figura 5: Constante dieléctrica de TGS (negro) y LATGS (rojo) con la escala reajustada.

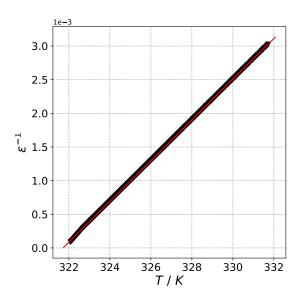


Figura 6: Comprobación de la ley de Curie-Weiss para la muestra de TGS.

Por comparación con la ecuación (2), se calculan C_{CW} y T_c a partir de los parámetros de ajuste.

Ley de Curie-Weiss y teoría de Landau

La ley de Curie-Weiss ecuación (2) predice una relación lineal entre la inversa de la constante dieléctrica y la temperatura.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T}{C_{CW}} - \frac{T_c}{C_{CW}} \tag{2}$$

En la Figura 6 se representa la inversa de ε junto con un ajuste lineal por mínimos cuadrados que permite calcular la constante de Curie-Weiss (C_{CW}) y la temperatura de Curie (T_c)

$$C_{CW} = 3305,6 K$$
 (3)

$$T_c = 321.7 \ K$$
 (4)

Por otro lado, la teoría de Landau predice una relación lineal también en el régimen ferroeléctrico ($T < T_c$). Donde la pendiente sería el doble de la pendiente de la Figura 6 (en negativo). Haciendo el ajuste (Figura 7) se comprueba que este no es el caso con nuestra muestra. Esta desviación puede deberse a efectos producidos por la formación de polidominios.

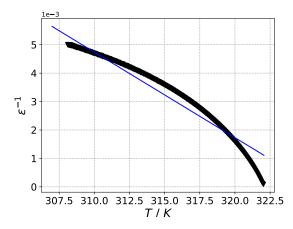


Figura 7: Comprobación de la teoría de Landau para la muestra de TGS. Los puntos más alejados de T_c sí parece que pudieran formar una recta, también en las proximidades muy cercanas a T_c. Estas dos regiones se ajustan en la Figura 8

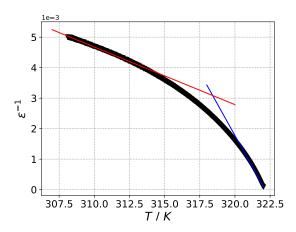


Figura 8: Ajustes por zonas de la región ferroeléctrica. De la zona cercana a T_c resulta una pendiente cercana al doble de la Figura 6, mientras que en la zona lejana la pendiente es menor que la de Curie Weiss.

3. Práctica 3: coeficiente piroeléctrico

Corriente piroeléctrica y polarización

En primer lugar se representa la corriente piroeléctrica generada por la muestra frente a la temperatura (Figura 9).

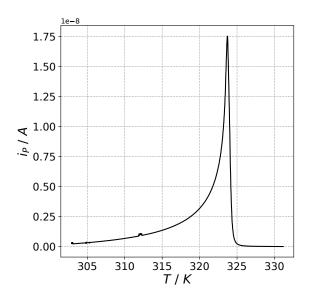


Figura 9: Corriente piroeléctrica generada frente a la temperatura.

Con los datos proporcionados se calcula el coeficiente piroeléctrica (π) mediante la ecuación (5). Al integrar numéricamente en función a la temperatura (con el método de los trapecios), nos permite obtener los valores de polarización, representados en la Figura 10.

$$\pi = \frac{i_p}{r \, S} \tag{5}$$

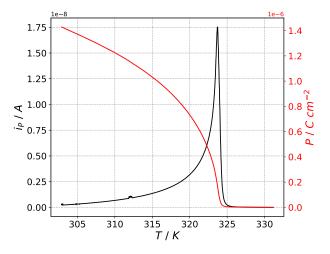


Figura 10: Polarización calculada por integración del coeficiente piroeléctrico junto con la corriente piroeléctrica.

Figura piroeléctrica de mérito

La figura de mérito es una medida del rendimiento del material en ciertas aplicaciones. A continuación, se calcula y representa (Figura 11) la figura piroeléctrica de mérito del TGS a ciertas temperaturas. Los resultados están recogidos en la Tabla 2

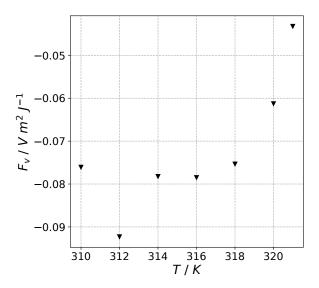


Figura 11: Figura piroeléctrica de mérito del TGS a varias temperaturas.

Tabla 2: Valores calculados y usados en la representación de la Figura 11. π en C K^{-1} cm^{-2} , c^V en J K^{-1} m^{-3} y F_v en V m^2 J^{-1}

T / K	π	ε	c^V	F_v
310,0	-3,24e-08	212,5	2263755,0	-0,076
312,0	-4,32e-08	231,2	2289865,5	-0,092
314,0	-4,16-08	259,6	2316533,7	-0,078
316,0	-4,96e-08	303,9	2350181,6	-0,078
318,0	-6,25e-08	390,0	2404177,1	-0,075
320,0	-8,43e-08	631,6	2461282,2	-0,061
321,0	-1,01e-07	1057,9	2506489,7	-0,043