Estudo da Transição de Fase Ferroelétrica do Sulfato de Triglicina

André Maia

Novembro de 2017

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

Resumo

Começa-se com um breve resumo da teoria de Landau para transições de fase aplicada aos ferroelétricos. De seguida, descreve-se o método experimental utilizado para a medição dos ciclos histeréticos do TGS (sulfato de triglicina) em várias temperaturas (variante do método de Sawyer-Tower). A partir dos dados experimentais, estima-se a temperatura crítica $T_c \approx 46.96 \,^{\text{o}}\text{C}$ e estudam-se as dependências da polarização remanente e do campo elétrico coercivo com a temperatura. Verifica-se que a transição de fase ferroelétrica do TGS segue o comportamento previsto pela teoria de Landau.

1 Introdução

Os materiais ferroelétricos são dielétricos não-lineares que possuem uma polarização não nula quando o campo elétrico aplicado é zero (polarização espontânea). Uma característica importante dos ferroelétricos é que a polarização espontânea pode ser invertida por um campo elétrico suficientemente forte aplicado numa direção apropriada. A polarização depende não apenas do campo elétrico atual, mas também de como este variou em instantes anteriores, originando um *loop* de histerese (Fig.1). Tipicamente, os materiais exibem ferroeletricidade apenas abaixo de uma determinada temperatura (temperatura Curie), sendo paraelétricos em temperaturas superiores.



Figura 1: Ciclo histerético de um ferroelétrico.

Na Fig.1, P_s é a polarização espontânea (polarização do material quando não há campo elétrico aplicado), P_0 é a polarização remanente (polarização do material quando há campo elétrico e este é reduzido a zero) e E_c é o campo coercivo (campo elétrico necessário para anular a polarização do material). A polarização remanente difere do valor de P_s quando se verifica a nucleação de domínios de orientação oposta antes de o campo se inverter. Este efeito pode ser devido, por exemplo, a cargas livres na superfície do cristal que não conseguem atingir uma nova situação de equilíbrio em cada meio ciclo. Frequências baixas do campo elétrico podem minimizar este efeito [2].

O material a ser estudado neste trabalho é o sulfato de triglicina (TGS). O TGS é um cristal ferroelétrico com uma transição de fase contínua (2ª ordem) à temperatura $T = 49.35 \,^{\text{o}}\text{C}$.

Teoria de Landau-Devonshire [1]

A teoria de Landau para transições de fase foi aplicada pela primeira vez aos ferroelétricos por Devonshire. Esta teoria é mais adequada para sistemas *bulk* onde a polarização é espacialmente uniforme. Na ausência de tensões aplicadas, o estado termodinâmico pode ser completamente especificado pela temperatura, T, polarização, P, e campo elétrico aplicado, E. Suponhamos que a densidade volúmica de energia livre, f, na vizinhança de uma transição de fase, pode ser expandida em torno de P (parâmetro de ordem):

$$f(T,P) = f_0(T) + \frac{a(T)}{2}P^2 + \frac{b}{4}P^4 + \frac{c}{6}P^6 - EP + O(P^8)$$
(1)

onde $a(T) \equiv a_0(T - T_c)$, a_0 , T_c e c constantes positivas e b constante. Por questões de simetria, a energia livre só deve ter termos pares em P.

A fase paraelétrica corresponde a $T > T_c$ enquanto que a fase ferroelétrica a $T < T_c$ (a fase mais simétrica é usualmente a de altas temperaturas). O modo como a energia livre se transforma entre as duas fases depende do sinal de b.

A configuração de equilíbrio corresponde ao mínimo da energia livre:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,E} = 0, \ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial P^2}\right)_{T,E} > 0 \tag{2}$$

Da primeira condição, vem:

$$E = aP + bP^3 + cP^5 \tag{3}$$

Se b > 0, tem-se uma transição de fase de segunda ordem em $T = T_c$ e a energia livre evolui continuamente entre os dois regimes. Na fase paraelétrica, f é mínimo para P = 0 enquanto que na fase ferroelétrica, f deve ser mínimo para $P = P_0, P_0 \neq 0$. Fazendo E = 0 em (3) e considerando apenas os dois termos de menor ordem em P, vem:

$$P_0 = \left[\frac{a_0}{b}(T_c - T)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

A Fig.2 ilustra a forma da energia livre para temperaturas iguais, superiores e inferiores à temperatura crítica, T_c .



Figura 2: Energia livre para $T > T_c T = T_c e T < T_c$. Notar que só ocorrem mínimos em $P \neq 0$ para temperaturas inferiores à temperatura crítica.

A Fig.3 mostra o comportamento de $P_0(T)$ para $T < T_c$. Para $T \ge T_c$, $P_0 = 0$.



Figura 3: Forma de $P_0(T)$ prevista pela teoria de Landau.

Se b < 0, a transição de fase é de primeira ordem e, para b = 0, tricrítica. Como o material em estudo tem uma transição de segunda ordem, por simplicidade, esses casos não serão abordados.

2 Método Experimental

Utilizou-se o circuito esquematizado na Fig.4. O condensador, de capacidade C, em série com a amostra serve para compensar a fase entre os dois sinais medidos.



Figura 4: Esquema simplificado do circuito utilizado. As tensões $V_x \in V_y$ são medidas no osciloscópio.

Como a corrente que passa na amostra é praticamente a que passa pelo condensador, sendo Q a carga na amostra e S a sua área, tem-se:

$$V_y = \frac{Q}{C} \tag{1}$$

Sendo D o módulo do deslocamento elétrico, vem:

$$D = \frac{Q}{S} = \frac{V_y C}{S} \tag{2}$$

Para uma boa escolha de condensador e frequência do sinal, a impedância do condensador é sempre muito menor do que a da amostra de modo que a tensão aplicada a esta pode ser tomada como a tensão da fonte (depois de amplificada), V_x . Então, sendo d a distância entre os elétrodos, o campo elétrico aplicado é:

$$E = \frac{V_x}{d} \tag{3}$$

Como um dos elétrodos foi colocado no topo da amostra e o outro na placa de cobre sob a amostra, d é simplesmente a espessura da amostra.

Finalmente, a polarização é dada por:

$$P = D - \epsilon_0 E = \frac{V_y C}{S} - \epsilon_0 \frac{V_x}{d} \tag{4}$$

Mediu-se a área da amostra recorrendo ao freeware ImageJ e a espessura com uma craveira digital, obtendo-se $S \approx 0.38 \, cm^2$ e $d \approx 0.95 \, mm$. O condensador tinha uma capacidade $C = 0.82 \mu F$.

Foi utilizado um Peltier para variar a temperatura da amostra e um termopar de sensibilidade $41 \,\mu V/^{\circ}$ C para controlar a temperatura. A referência de $0 \,^{\circ}$ C era uma mistura de água líquida e gelo. É importante que a temperatura não atinja um valor em que possa haver condensação de água na amostra pois esta é solúvel.



Figura 5: Fotografia de parte da montagem experimental.

Escolheu-se um sinal sinusoidal com frequência 10Hz e amplitude 1.5V. Esta tensão era posteriormente amplificada: $1.5V \rightarrow 90V$.

Com a montagem descrita, procedeu-se à medição de ciclos histeréticos para várias temperaturas.

3 Resultados

Com o intuito de verificar se havia histerese térmica, mediram-se vários ciclos aumentando a temperatura e depois diminuindo. Nas figuras seguintes, denotam-se por pontos vermelhos as medidas tiradas em aquecimento e por pontos azuis as medidas em arrefecimento. Um dos vários ciclos histeréticos medidos na fase ferroelétrica está representado na Fig.6. Repare-se que a saturação não é totalmente atingida porque seriam necessários campos muito elevados para alinhar todos os dipolos.



Figura 6: Ciclo medido em aquecimento na fase ferroelétrica a $T = 24.87 \,^{\circ}\text{C}$. Os valores $P_{0\pm}$, $E_{c\pm}$ estão indicados na figura, sendo $P_{0\pm}$ obtidos pelos ajustes lineares também representados.

A polarização remanente, $P_0,$ e o campo coercivo, $E_c,$ foram calculados do seguinte modo:

$$P_0 = \frac{|P_{0+}| + |P_{0-}|}{2}, \ E_c = \frac{|E_{c+}| + |E_{c-}|}{2} \tag{1}$$

Onde $P_{0\pm}$, $E_{c\pm}$ estão representados na figura anterior. A Fig.7 ilustra um dos ciclos medidos na fase paraelétrica. É interessante notar que os dados seguem uma tendência linear (R^2 perto de 1), i.e., $P \propto E$ e que $P_0 \approx 0$, como esperado.



Figura 7: Ciclo medido em aquecimento na fase paraelétrica a $T = 51.71^{\circ}$ C. O ajuste linear e o respetivo valor de R^2 estão representados.

A polarização remanente como função da temperatura está representada na Fig.8.



Figura 8: Polarização remanente em função da temperatura. A zona verde indica a fase paraelétrica.

Repare-se que não há uma diferença apreciável entre as curvas correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento. A partir da Fig.8, é possível identificar a transição entre os regimes ferro e paraelétricos. A região a verde mostra a região correspondente à fase paraelétrica ($P_0 = 0$). Estima-se a temperatura crítica como a temperatura a partir da qual P_0 tende para um valor constante muito próximo de zero, obtendo-se $T_c \approx 46.96 \,^{\circ}$ C.

A Fig.9 mostra o campo elétrico coercivo em função da temperatura.



Figura 9: Campo coercivo em função da temperatura.

Para comparar com o comportamento previsto pela teoria de Landau, representou-se graficamente $P_0^2(T)$ para temperaturas inferiores à temperatura crítica (Fig.10).



Figura 10: $P_0^2(T)$ para $T < T_c$. Para melhor visualização, representam-se em separado os ajustes lineares aos dados obtidos em aquecimento e arrefecimento. O valor do parâmetro R^2 é também indicado.

Como se pode verificar, ambos os conjuntos de dados têm um comportamento linear (valores de R^2 perto da unidade).

4 Conclusões

Observou-se experimentalmente que o TGS transita entre as fases ferro e paraelétricas à temperatura $T_c \approx 46.96 \,^{\text{o}}\text{C}$, correspondendo a um erro de cerca de 4.8% face ao valor tabelado. Como seria de esperar, a fase de altas temperaturas é a paraelétrica. Constatou-se que não há histerese térmica, i.e, a polarização remanente e o campo elétrico coercivo não dependem de a medida ter sido feita em aquecimento ou arrefecimento. Por fim, concluiu-se que a variação da polarização remanente com a temperatura segue o comportamento previsto pela teoria de Landau.

Referências

- [1] Rabe, K. M., Ahn, C. H., & Triscone, J. M. (Eds.). (2007). Physics of ferroelectrics: a modern perspective (Vol. 105). Springer Science & Business Media.
- [2] Manuela A. Lopes dos Santos. Relatório de Estágio: Estudo do comportamento dielétrico do sulfato de triglicina.