FACULTAD DE FISICA DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA

T.S. 68

Influencia del tratamiento térmico sobre propiedades del T.G.S. dopado con L-alanina

Memoria presentada
para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas
por Francisco Jiménez Morales

Sevilla, Junio de 1987.

T
65

R. 5334

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
BIBLIOTECA
FACULTAD DE FISICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral al folio 113 número 4 del libro correspondiente.
Sevilla, 10 JUN. 1987
El Jefe del Negociado de Tesis,
M. Yolanda Díaz Rolando

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Depositado en
de la
de esta Universidad desde el día
hasta el día
Sevilla de de 19
EL DIRECTOR DE

Indice

E R R A T A S

Pág.I-12.Figura I-5, dice velocidad, debe decir LONGITUD.

Pág.I-39.Conclusión 4, dice dirección paralela al eje c, debe decir PERPENDICULAR.

Pág.II-3.Figura II-2, Falta M)Sistema multicapas.

Pág.II-27,Segundo párrafo. Dice P=Q.S debe decir $P=Q.S^{-1}$

Pág.II-27.Tercer párrafo, fórmula 2.11. Dice p=S.I.dT/dt, debe decir $p=S^{-1}.I.(dT/dt$

Pág.III-9.Primer párrafo. Dice fase paraeléctrica,debe decir FERROELECTRICA.

Pág.III-12.Primer párrafo. Dice fase pareléctrica, debe decir FERROELECTRICA.

Pág.III-43.Figura III-20. Falta el signo menos en los campos de la izquierda.

Otras :

Pág.II-5,tercer párrafo.Dice zero, debe decir CERO.

Pág.III-51,tercer párrafo.Dice modificiación,debe decir MODIFICACION.

Pág.III-65,primer párrafo.Dice modificiación,debe decir MODIFICACION.

Pág.III-65,segundo párrafo.Dice histeéresis, debe decir HISTERESIS.

Pág.18, conclusión 9. Dice expecífico, debe decir ESPECIFICO.

INDICE

PAG.

AGRADECIMIENTOS.....1

INTRODUCCION.....3

I.CRECIMIENTO

I.1 SINTESIS.....I-2
I.2 PREPARACION Y MONTAJE DE LAS SEMILLAS.....I-3
I.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....I-4
I.4 HABITO DE CRECIMIENTO.....I-8
I.4.1 Modificación del hábito I-13
I.5 EXFOLIACION,CORTE Y PULIDO.....I-17
I.6 CONTENIDO EN ALANINA.....I-18
I.7 DOMINIOS.IMPERFECCIONES.....I-24
I.7.1 Revelado de los dominios.....I-26
I.7.1.1 Realización.....I-26
I.7.1.2 Patrones de ataque.....I-27
I.7.2 Morfologia y Orientación de dominios....I-29
I.7.3 Resultados.....I-31
I.7.4 Conclusiones.....I-39

II.EXPERIMENTAL

II.1 MEDIDAS CALORIMETRICAS.....II-1
II.1.1 Calorimetro.....II-4
II.1.1.1 Termopilas.....II-4
II.1.1.2 Bloque calorimétrico.....II-7
II.1.1.3 Recipiente calorimétrico.....II-7
II.1.1.4 Conexiones eléctricas.....II-8
II.1.2 Sistema de regulación de la temperatura.....II-8
II.1.3 Sistema de medida.....II-9
II.1.3.1 Bloque de entrada.....II-10
II.1.3.2 Bloque de salida.....II-10
II.1.3.3 Bloque de automatización.....II-11
II.1.4 Metodo de Medida de la calorimetría de flujo.....II-12
II.1.4.1 Teoría del metodo.....II-12
II.1.4.2 Medida de las propiedades térmicas.....II-13
II.1.5 Calibración del calorímetro.....II-18
II.1.6 Secuencia de trabajo.....II-19

II.2 MEDIDAS DEL COEFICIENTE DE DILATACION.....II-21
II.3 MEDIDAS ELECTRICAS.....II-23
II.3.1 Constante dieléctrica y tangente de pérdidas.....II-23
II.3.2 Ciclos de Histéresis.Campo coercitivo Bias y Polarización.....II-24
II.3.3 Coeficiente piroeléctrico.Método dinámico.....II-27

III.RESULTADOS

III.1 INTRODUCCION.....III-1
III.2 MEDIDAS DE LA DEFORMACION DE CRISTALES DE LATGS.....III-6
III.2.1 Muestras en estado virgen.....III-9
III.2.2 Tratamiento térmico.....III-12
III.2.3 Muestras polarizadas.....III-17

III.3 CONSTANTE DIELECTRICA Y TANGENTE DE PERDIDAS.....III-23

III.4 CAMPO BIAS.CAMPO COERCITIVO.POLARIZACION..III-30

III.5 COEFICIENTE PIROELECTRICO.....III-34
III.5.1 Medidas calorimétricas.....III-42

III.6 CALOR ESPECIFICO.....III-47
III.6.1 Variación del ritmo de dT/dt.....III-51
III.6.2 Histéresis termica y relajación.....III-55
III.6.3 Calor específico y campo eléctrico..III-60
III.6.4 Discusión.....III-65

III.7 MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA.....III-69

CONCLUSIONES.....16

APENDICES.....20

BIBLIOGRAFIA.....25

Agradecimientos

Esta memoria ha sido realizada en el Departamento de Termología de la Facultad de Física de Sevilla.En primer lugar quiero agradecer al Prof.Jaime del Cerro,Director de la misma, su constante estímulo y aporte de ideas que han hecho posible su finalización.

Además tengo que agradecer:

Al Prof.Saturio Ramos por su dedicación y ayuda a lo largo de todo el proceso.

A los directores del Departamento en estos años,Prof.Manuel Zamora y Prof.Antonio Córdoba,que me han permitido el compaginar mis obligaciones docentes con la investigación.

A todos los miembros del Departamento que están y han estado por sus ánimos y apoyo: a los compañeros Mari Carmen Lemos,Cayetano Yáñez, Francisco Mateos,José M. Sánchez y Santiago Ortíz,a los profesores Justo Jiménez,José J.Luque y Alfredo Rey,y al oficial de laboratorio Isidro Camacho.

A J.Pablo Cano por su colaboración y ayuda en los montajes experimentales.

Parte del presente trabajo se ha realizado en el Departamento de Optica y Estructura de la Materia de la U.Autónoma de Madrid.

Quiero en primer lugar agradecer al Dr.Ernesto Diéguez quién me mostró las maravillas del crecimiento de cristales, así como a los demás miembros del laboratorio de crecimiento: Luis Contreras,J.Antonio Sanz,Fernando Abella y Adelaida.

Al grupo de ferroeléctricos:Prof.Julio A.Gonzalo,José L.Martínez,Carlos Prieto y en especial a José Emilio Lorenzo por su inestimable ayuda en la toma de datos de las medidas dieléctricas y en el revelado de las fotos.

Quiero tambien agradecer al Dr.Antonio Gutiérrez (Dpto.de Geología de la U.A.M.) el permitirme utilizar el microscópio para el estudio de los dominios ferroeléctricos.

Otra parte del trabajo fue realizada en el Instituto Torres Quevedo, en el grupo de Dieléctricos.

Quiero agradecer al Prof.Basilio Jiménez el permitirme utilizar su sistema experimental para las medidas de la dilatación térmica.Al Prof.Carlos Alemany por proporcionarme el programa de toma de datos y a José de Frutos por su ayuda en el manejo de los aparatos.

A la Junta de Andalucía porque gracias a su ayuda económica pude realizar las estancias en los anteriores laboratorios.

A Lisa Rodíguez,a Manuel Baez y en especial a Loli Giráldez por su ayuda en la elaboración del manuscrito.

A todos los que me han ayudado de alguna manera a lo largo de estos años y que siento no acordarme en estos momentos de su nombre.

A toda mi familia y a mis padres.

Introducción

1 INTRODUCCION

Antes de comenzar a desarrollar la memoria del trabajo vamos a recordar algunos conceptos que nos parecen básicos para su comprensión.

Usualmente los cristales se clasifican de acuerdo con su estructura geométrica en 7 sistemas:triclínico,monoclínico,ortorrómbico, tetragonal, trigonal,hexagonal y cúbico. Estos 7 sistemas se subdividen en 32 grupos puntuales según la simetría que poseen manteniendo un punto fijo.De los 32 grupos puntuales hay 11 que poseen centro de simetría y por ello no se polarizan cuando se les somete a tensión mecánica uniforme.Los 21 grupos restantes no son centrosimétricos y todos ellos,menos uno,se polarizan cuando se les somete a tensión mecánica.Esta propiedad recibe el nombre de piezoelectricidad y fue descubierta por J.Curie y P.Curie en 1880.

Un subgrupo de los cristales piezoeléctricos lo forman los piroeléctricos. Un cristal piroeléctrico posee una polarización espontánea sin necesidad de aplicar un campo externo. Al calentar tales cristales se forman cargas eléctricas en la superficie como resultado de una variación en la polarización. Brewster en 1824 fue quien inicialmente denominó a este fenómeno piroelectricidad. La piroelectricidad como la piezoelectricidad vienen determinadas únicamente por la simetría del cristal.

Dentro del grupo de los cristales piroeléctricos se tiene un subgrupo formado por aquellos cristales que además de tener una polarización espontánea presentan la propiedad adicional de que dicha polarización puede ser invertida aplicando un campo eléctrico adecuado. Estos cristales se denominan ferroeléctricos.La ferroelectricidad fue descubierta por Valasek en 1920 estudiando la sal de Rochelle.Los ferroeléctricos presentan ciclos de histéresis entre la polarización y el campo eléctrico de modo análogo a lo que ocurre entre la imanación y el campo magnético en los ferromagnéticos,propiedad que no se puede predecir simplemente de la estructura geométrica del cristal. Estos cristales presentan transiciones de fases estructurales a cierta temperatura denominada temperatura de Curie por encima de la cual el comportamiento ferroeléctrico desaparece.La transición ferroeléctrica se caracteriza porque la constante dieléctrica alcanza valores muy altos cuando nos aproximamos a la temperatura crítica.

Entre los cristales ferroeléctricos típicos se encuentran la sal de Rochelle(tartrato de sodio y potasio),el KDP (KH_2PO_4),el $BaTiO_3$ y el sulfato de triglicina (TGS).

El comportamiento ferroelectrico del TGS fue descubierto por Matthias,Miller y Remeika en 1956 y desde entonces el número de trabajos sobre el TGS y la familia de compuestos derivados (Selenato,Fluorberilato) ha sido constante.El interés en el TGS se debe a diversos factores:

UNIVERSIDAD DE SE
BIBLIOTECA
FACULTAD DE F

1. facilidad de preparación a partir de disoluciones acuosas.

2. posee un coeficiente piroeléctrico,constante dieléctrica y calor especifico que lo hacen inigualable como detector piroeléctrico.

3. es uno de los pocos cristales ferroeléctricos que presentan una transición de fase de segundo orden lo que ofrece posibilidades para el estudio de los fenómenos criticos.

En el TGS se encuentra uno de los mejores ejemplos de estabilización de la polarización espontánea del cristal por impurezas.En 1972 Lock encontró que al crecer cristales de TGS con pequeñas cantidades de L-alanina se provocaba un efecto equivalente a la aplicación de un campo eléctrico externo sobre el cristal. El ciclo de histéresis de tales cristales se encuentra desplazado respecto del eje del campo de manera que a campo nulo sólo hay un único valor estable de la polarización.Los cristales de TGS con alanina (en su forma levógira L-alanina o dextrógira D-alanina) se encuentran permanentemente polarizados.

Las impurezas y defectos presentes en el cristal influyen en la estructura y dinámica de los dominios ferroeléctricos lo que a su vez provoca alteraciones en el comportamiento de las propiedades macroscópicas del cristal. Macroscópicamente ésta interacción entre las impurezas y el cristal viene dada en términos del campo interno que la impureza genera. La investigación de los mecanismos mediante los que se forma dicho campo y su estabilidad es un problema actual.

Por sus propiedades físicas el TGS dopado con alanina se presenta como uno de los mejores sistemas para el estudio de la interacción entre los defectos y los dominios. Nuestro propósito es estudiar las propiedades macroscópicas de cristales de TGS con alanina y su dependencia con el campo interno.

Puesto que las condiciones de crecimiento influyen de modo importante en la manera en que se incorpora el dopante a la red del cristal un completo estudio de las propiedades del cristal no puede hacerse sin un conocimiento sobre las condiciones y el método de crecimiento del cristal. Por esto hemos crecido nuestros propios cristales. La principal técnica experimental utilizada ha sido la calorimetría de flujo que desde varios años se viene aplicando en nuestro Departamento al estudio de diversos problemas y en particular al estudio de los cristales ferroeléctricos con y sin campo eléctrico aplicado.

ESTRUCTURA DEL TGS

La estructura del TGS es monoclínica con grupo espacial P2(1)/m ó P2(1) según su temperatura sea superior o inferior a la temperatura de Curie, aproximadamente 49°C.

En la molécula de TGS los protones del grupo sulfato están asociados con dos de las tres glicinas (Hoshino 1959) y químicamente corresponde a un sulfato de diglicina-glicina:

$$SO_4\,[\,NH_3^+CH_2COOH\,]_2\,[\,NH_3^+CH_2COO^-\,]$$

En la figura 1 se representa la celda unidad del TGS.

Las glicinas I y II son iones glicina { $NH_3^+-CH_2COOH$ }, mientras que la glicina III es un ión neutro ,zwitterion,{ $NH_3^+CHCOO^-$ }. El átomo de Nitrógeno en la glicina II y III se encuentra en el plano determinado por el grupo C-COO, confiriendo por tanto un carácter plano a dichas moléculas.En la glicina I el Nitrógeno se encuentra aproximadamente .46 Å fuera de dicho plano, (Fletcher, 1976),y por tanto la molécula no es plana.

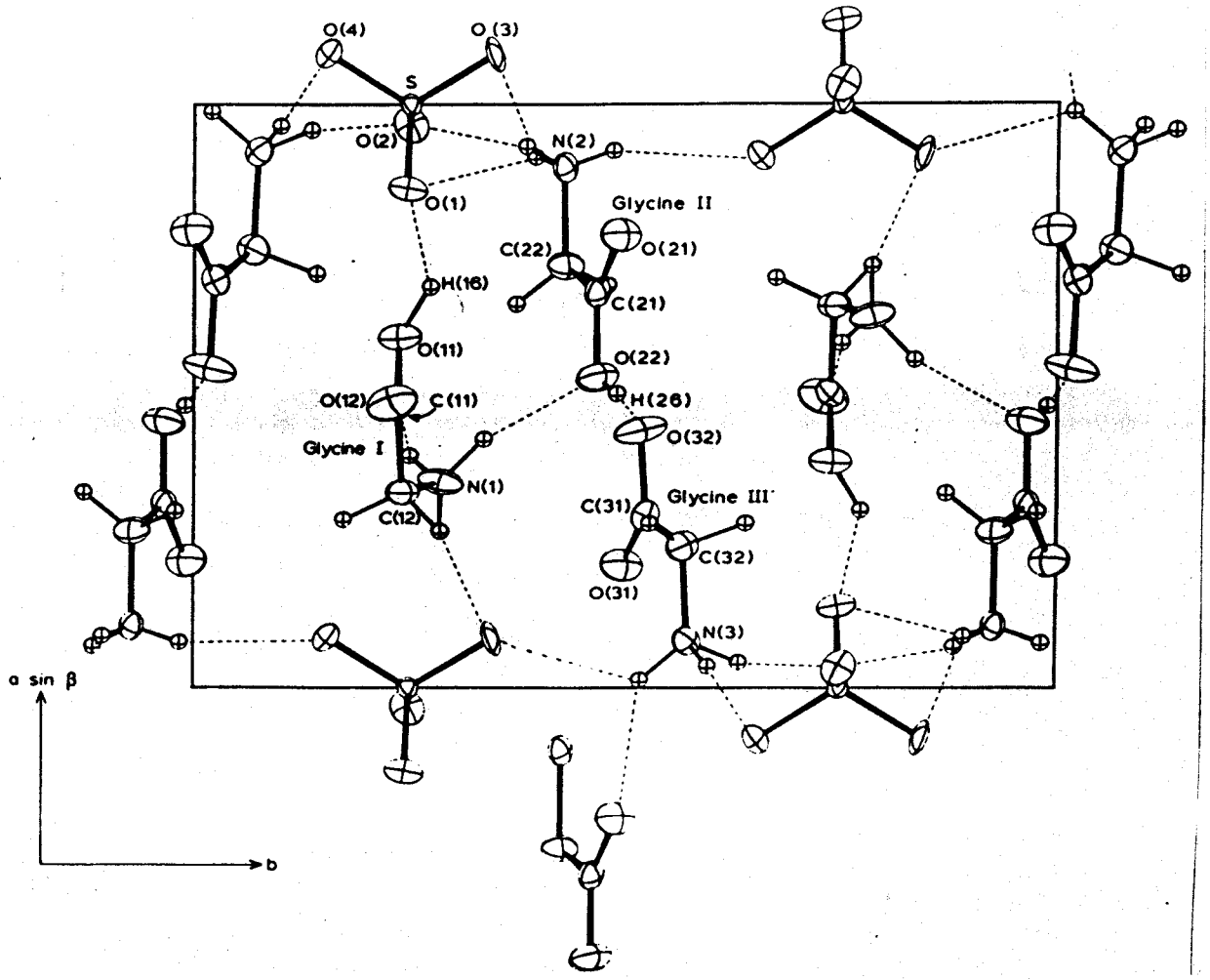


Figura 1.- Celda unidad del TGS.

En la celda unidad se hallan dos moléculas de TGS.Un esquema más simplificado que el de la figura 1 se presenta en la figura 2 dónde se pueden apreciar los elementos de simetria que posee.

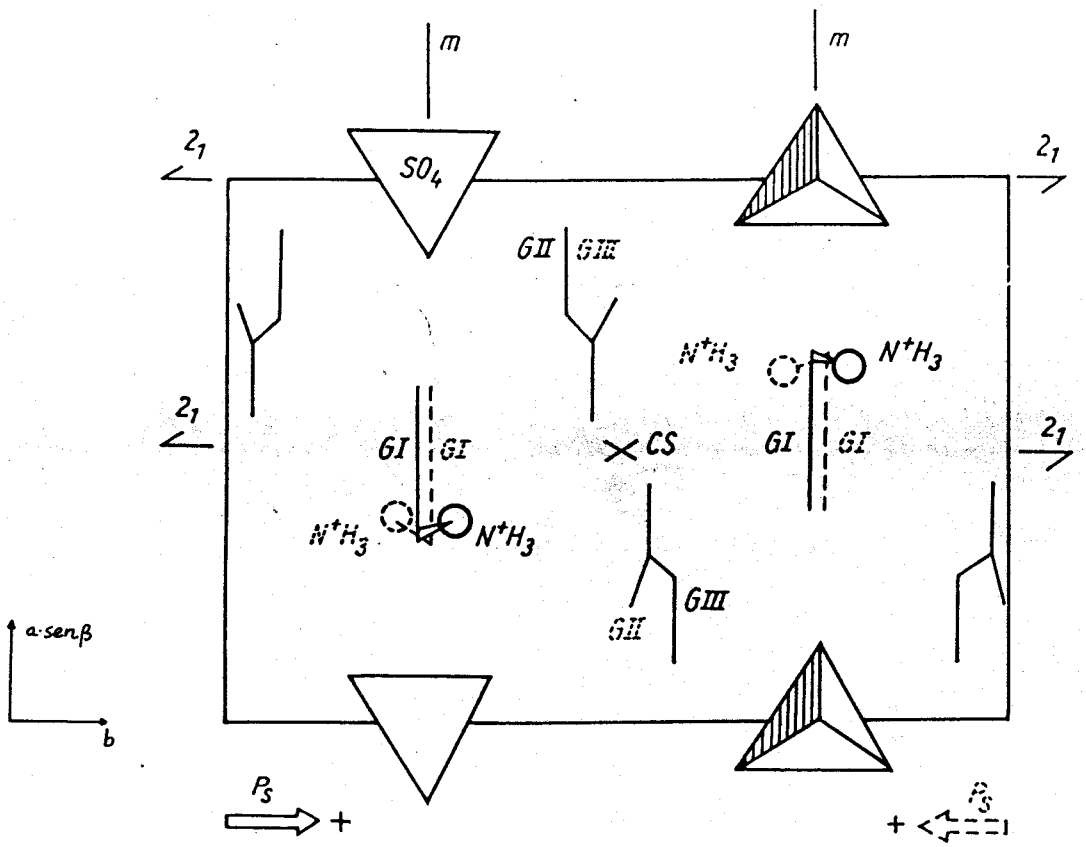


Figura 2.- Elementos de simetría en la celda unidad del TGS. m) Plano especular
2) Eje binario. CS) Seudocentro de simetría
1

Por encima de Tc la glicina I se encuentran sobre el seudoplano m (y=1/4).Esto permite a los hidrógenos del NH_3 formar puentes de hidrógeno con los correspondientes átomos de oxigenos (O(22) de la glicina II y O(3) del grupo sulfato).

Todos los grupos equivalentes están relacionados por el seudocentro de simetría CS. Por debajo de Tc el centro de inversión y el plano m desparecen. GII y GIII están unidas mediante un enlace O-H-O.Por debajo de Tc una de ellas capturará al protón del enlace y se comportará como ión glicina, mientras que la otra será un zwitterion.

El cambio de identidad que se produce entre las glicina II y la III ,al capturar una de ellas el protón del enlace O-H-O que las une,ha sido interpretado por Hoshino como el mecanismo principal en la reversibilidad de la polarización.

El mecanismo anterior no representa ningún cambio significativo en la configuración de ambas moléculas y no parece que sea el principal factor en la reversibilidad de la polarización, prueba de ello es la pequeña modificación,el 3% , de la Temperatura crítica que se obtiene deuterando al material.

Parece más probable que la geometría de las moléculas de glicina vendrá determinada entonces por la posición del grupo NH_3 y los enlances de hidrógeno que forma con GII o GIII, El NH_3 puede ocupar dos posiciones de equilibrio dentro de la red y es su posición la que determina el sentido de la polarización del cristal.No hay evidencias de rotaciones del grupo NH_3 en la red, (Fletcher,1976).

La descripción anterior,que sugiere un modelo de orden-desorden para explicar el fenómeno de la reversibilidad de la polarización en el TGS,no es del todo correcta ya que al acercarse a Tc modifican su posición los átomos de Nitrógeno y Oxígeno de la molécula GI dando cierto carácter desplazativo a la transición,(Itoh 1985).

APLICACIONES

La propiedad que poseen los ferroeléctricos,y en particular el TGS,de tener una polarización que depende de la temperatura permite su utilización como convertidores de energia térmica,que puede venir en forma de radiación infrarroja,en energia eléctrica.

La detección de la radiación infrarroja la inició Herschel quien en 1800 descubre que gran parte de la energia que nos llega del sol lo hace en forma de radiación no visible.Al final de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron los detectores fotónicos,que basan su funcionamiento en la variación de la conductividad del material tras la incidencia de los fotones. Los detectores fotónicos son muy sensibles pero presentan dos incovenientes: deben ser enfriados criogenicamente para su buen funcionamiento y que su detectividad depende de la frecuencia de la radiación incidente.

El detector piroeléctrico se desarrolló con posterioridad y su funcionamiento se basa en el cambio de polarización que se produce cuando se modifica la temperatura del cristal.Los detectores piroeléctricos no son tan sensibles como los fotónicos pero tienen la ventaja de que su respuesta no dependen de la frecuencia de la radiación incidente,no tienen que ser enfriados para su óptimo funcionamiento y, además, otra importante caracteristica es que sólo detectan variaciones de temperatura y por tanto eliminan todo tipo de radiación de fondo.

El conjunto de propiedades que determinan la sensibilidad del detector se engloban en una magnitud denominada detectividad que depende de las propiedades físicas del detector,del ruido y de la potencia incidente.La dependencia de la detectividad con las propiedades del material se engloba en la figura de mérito.La figura de mérito que se define según el modo de funcionamiento del detector, como fuente de intensidad o de voltaje,es una función del coeficiente piroeléctrico,la constante dieléctrica,la tangente de pérdidas y el calor específico.

El interés tecnológico en el TGS radica en su uso como detector piroeléctrico de la radiación.El principal incoveniente que presenta es su tendencia a despolarizarse.Irradiando al cristal con rayos X,deuterándolo ó introduciendo ciertas impurezas en la red se consigue un campo de tensiones dentro del cristal que actúa como un campo eléctrico que mantiene al cristal en estado de monodominio.De este modo el principal inconveniente que presentan los detectores piroeléctricos de TGS,que es su tendencia a despolarizarse a medida que se pasa por la transición,se evita dopando al cristal.

Se han ensayado multitud de dopajes y mezclas persiguiendo el mismo objetivo:la mejora de las propiedades del cristal en su uso como detector piroeléctrico.

Los dopantes ensayados han sido:

a)iones metálicos de:

Cu,Ni,Pd,Li,Na,Pt,Cr,Mn,Fe,Co,Tl,Zn,P y As.

b)sustituciones del grupo sulfato por fosfato y arsenato (AS Bhalla,1984)

c)sustituciones orgánicas:

anilina (J.Eisner,1977)

nitroanilinas (SC Mathur,1980)

alanina (Lock,1972)

El mayor éxito se consigue dopando con moléculas de alanina ya que pequeñas cantidades de ella en disolución madre del TGS dan lugar a campos internos del orden de los KV/cm.

La alanina, al igual que la glicina,es un aminoácido pero con la diferencia de que el carbono central es asimétrico,es decir sólo existen dos posibles orientaciones del grupo metilo - amino dando lugar a los isómeros ópticos L (Levógiro) y D (dextrógiro).En la figura 3 se puede observar las diferencias entre una y otra molécula.Mientras que la molécula de glicina tiene tres posibles estados de polaridad,la alanina sólo tiene un único estado.

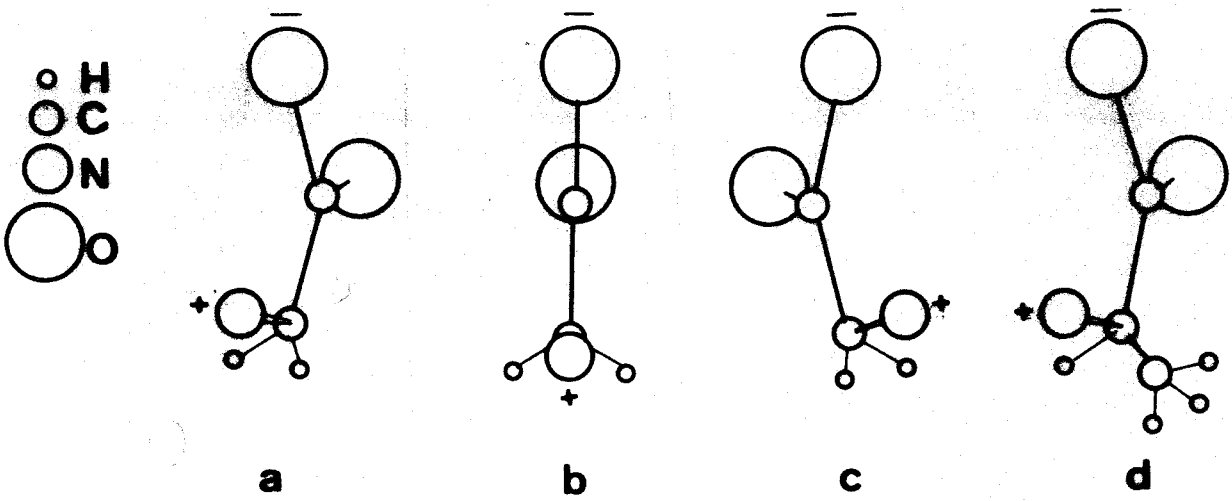


Figura 3.- Moléculas de glicina y alanina.
a) y c) Las dos configuraciones polares de la Glicina.
b) Estado de polarización nula de la Glicina.
c) Molécula de alanina con un sólo estado polar.

LATGS

La alanina se comporta en medio ácido como ión alanina ,de carga positiva, y juega el mismo papel que el ión glicina. El modelo propuesto para explicar los efectos del dopado del TGS con Alanina postula que la similitud entre las moléculas de glicina y alanina es suficiente para hacer que unas

moléculas sustituyan a otras,(Keve 1971). La diferencia crucial entre la glicina y la alanina es que ésta última no es simétrica. Dos formas existen de la alanina, la "d" y la "l". La alanina es ópticamente activa y como resultado hay sólo una manera de orientación de la alanina a la red del TGS.

El argumento anterior es válido, en sentido estricto, para moléculas de alanina aisladas. No obstante la presencia de pequenas cantidades de alanina en el TGS es suficiente para inhibir el cambio de la polarización (Lock,1972).

La sustitución de moléculas de alanina por otras de glicina conduce a la perdida de grados de libertad en el cristal. La glicina puede rotar alrededor del eje de simetría mientras que no lo puede hacer la alanina. Este tipo de defecto (clasificado "0" por Thomas, "S" por Levanyuk) equivale a la aparición de un campo sobre las coordenadas del parámetro de orden,la polarización, que hacen que no se anule en la fase paraeléctrica.

CRECIMIENTO

CRECIMIENTO

El crecimiento de cristales es fundamental para diversas áreas de la ciencia desde hace mucho tiempo. Disciplinas tan diversas como la mineralogía, la meterología ,la biología, la física, y la ingeniería química han contribuido y se han beneficiado de ello. Sin embargo es con el desarrollo de la ciencia de materiales y de la industria de los dispositivos electrónicos y ópticos cuando se produce su gran avance .La utilización de un inmenso arsenal de métodos experimentales que van desde las técnicas de alto vacío hasta elevadas presiones, desde temperaturas criogénicas a altas temperaturas permiten la obtención de un gran número de materiales en condiciones de alta pureza ó dopados en el modo requerido. Todo esto hace que el crecimiento de cristales tenga un impacto muy directo en la vida moderna y que lo conviertan en uno de los pilares de la moderna tecnología.

La elección del método apropiado para crecer un cristal depende en gran medida de sus propiedades físicas y químicas. Así la cristalización a partir de disolución a presión normal está especialmente indicada para los materiales que se descompongan antes de la temperatura de fusión. Numerosas sustancias orgánicas (urea, ácido oxálico,sal de

rochelle,etc.) e inorgánicas (KDP,$LiIO_3$,CO_3Ca,etc) se crecen de esta manera.

Las ventajas del crecimiento en disolución son principalmente la proximidad de las temperaturas de trabajo con la ambiente lo que permite un buen control sobre las variaciones de temperatura,y por otra que al trabajar a temperaturas alejadas del punto de fusión se reduce el número de defectos de equilibrio y de no-equilibrio en el cristal. Entre las desventajas del método están la aparición de inclusiones del disolvente y el lento ritmo de crecimiento;lo primero puede minimizarse mejorando el control sobre las fluctuaciones de temperatura y concentración, lo segundo no se puede evitar, pero teniendo en cuenta la buena calidad de los cristales obtenidos es casi una ventaja.

Si exceptuamos el crecimiento en condiciones de ingravidez en la lanzadera espacial por parte de Kroes,1985 y el crecimiento epitaxial de Hadni 1984, lo usual es crecer el TGS así como los materiales relacionados con él (fluorberilato de triglicina, selenato de triglicina y dopados) a partir de disoluciones acuosas del material.Una semilla de TGS puro se introduce en la disolución mientras que la temperatura va disminuyendo lentamente. En el método del disco rotante, original de Lillicrap,la semilla va colocada en una plataforma circular giratoria y al ser la velocidad de giro alta,la disolución está en régimen turbulento (Número de Reynolds crítico = 3000 y en el dispositivo de White-Lillicrap N=270000),se utiliza una velocidad tan alta para evitar la aparición de núcleos espúreos.

I.1 SINTESIS

En la preparación del TGS y del LATGS se ha utilizado glicina (articulo 4201 de Merck), L-alanina (1007 de Merck) y ácido sulfúrico 96% de Panreac, y agua destilada.

Teniendo presente la curva de solubilidad del TGS en agua (Nitsche 1958), se preparan disoluciones acuosas de glicina y ácido sulfúrico en la proporción 3 moles de glicina por 1 de sulfúrico. La disolución preparada,ph=1.93-2 se coloca en placas de cristalización y se deja evaporar hasta la obtención del producto sólido. El proceso se repite varias veces, con lo cual se va purificando al material y se van extrayendo aquellos cristales de mejor calidad que servirán como gérmenes. Por este proceso hemos obtenido cristales de hasta 45g y longitud paralela al eje b de 6,5cm.

La disolución de LATGS se prepara a partir de TGS varias veces recristalizado a la que se añade la cantidad apropiada de l-alanina y agua destilada.

El crecimiento viene determinado por la sobresaturación de la disolución que depende de la solubilidad del material y de la temperatura. La sobresaturación se define como:

$$S=DC/C$$

Dónde C representa la concentración de equilibrio del soluto a la temperatura dada y DC es el exceso sobre dicha concentración. Para conseguir las sobresaturación se calienta varios grados por encima de la temperatura a partir de la cual se va a

crecer (generalmente 48° C) y se desciende posteriormente agitando fuertemente.En el rango de temperaturas de trabajo la solubilidad del TGS como la del LATGS es una linea recta,(Brezina, 1985). Un análisis auxiliar de la concentración de la disolución se hace midiendo el índice de refracción de la disolución, (Kroes,1985).Para las medidas del índice de refracción se ha utilizado un refractómetro de Abbe, marca ATAGO 57982.

Para crecer en condiciones de sobresaturación constante basta elegir un ritmo constante de descenso de temperatura. En nuestras experiencias, en cambio, hemos preferido tomar como referencia el ritmo de crecimiento del eje ferroeléctrico que se ha procurado que no sobrepasara nunca la velocidad de 1mm/día, como aconseja White (1976).

I.2 PREPARACION Y MONTAJE DE LA SEMILLAS

Para evitar al máximo la inhomogeneidad de incorporación del dopante en las diversas caras cristalográficas el crecimiento se restringe a un único hábito de crecimiento.Es decir la semilla se dispone de forma que presenta a la disolución sólo una cara , en nuestro caso la (010) es la apropiada por ser la perpendicular al eje ferroeléctrico.

Se han utilizado semillas de TGS puro de 1cm de superficie y espesor aproximado 1,5 mm. La semilla se encasta y se pega(con Colaplex) en un agujero rectangular situado a unos centímetros del centro de un disco de metacrilato de 4,7 cm de radio.La posición puede ser mirando hacia arriba o hacia abajo. Una vez colocada en el disco se pule suavemente con un poco de agua y se calient todo el conjunto hasta la temperatura de la disolución.

I.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En la figura I-1 se presenta un esquema del montaje experimental. Para su descripción lo consideraremos formado por el sistema de regulación de temperatura y el sistema de movimiento de la semilla dentro de la disolución.

La regulación de la temperatura se lleva a cabo mediante un recipiente cúbico de vidrio (40cm de lado) lleno de agua en el que hay sumergido un serpentín de cobre por el que circula agua termostatada exteriormente. El recipiente va recubierto de poliespán.

Concéntrico con el serpentín se coloca un recipiente de 5 litros que contiene la disolución de LATGS (unos 4 litros) sobre la que nada una capa de aceite de parafina para evitar la evaporación.

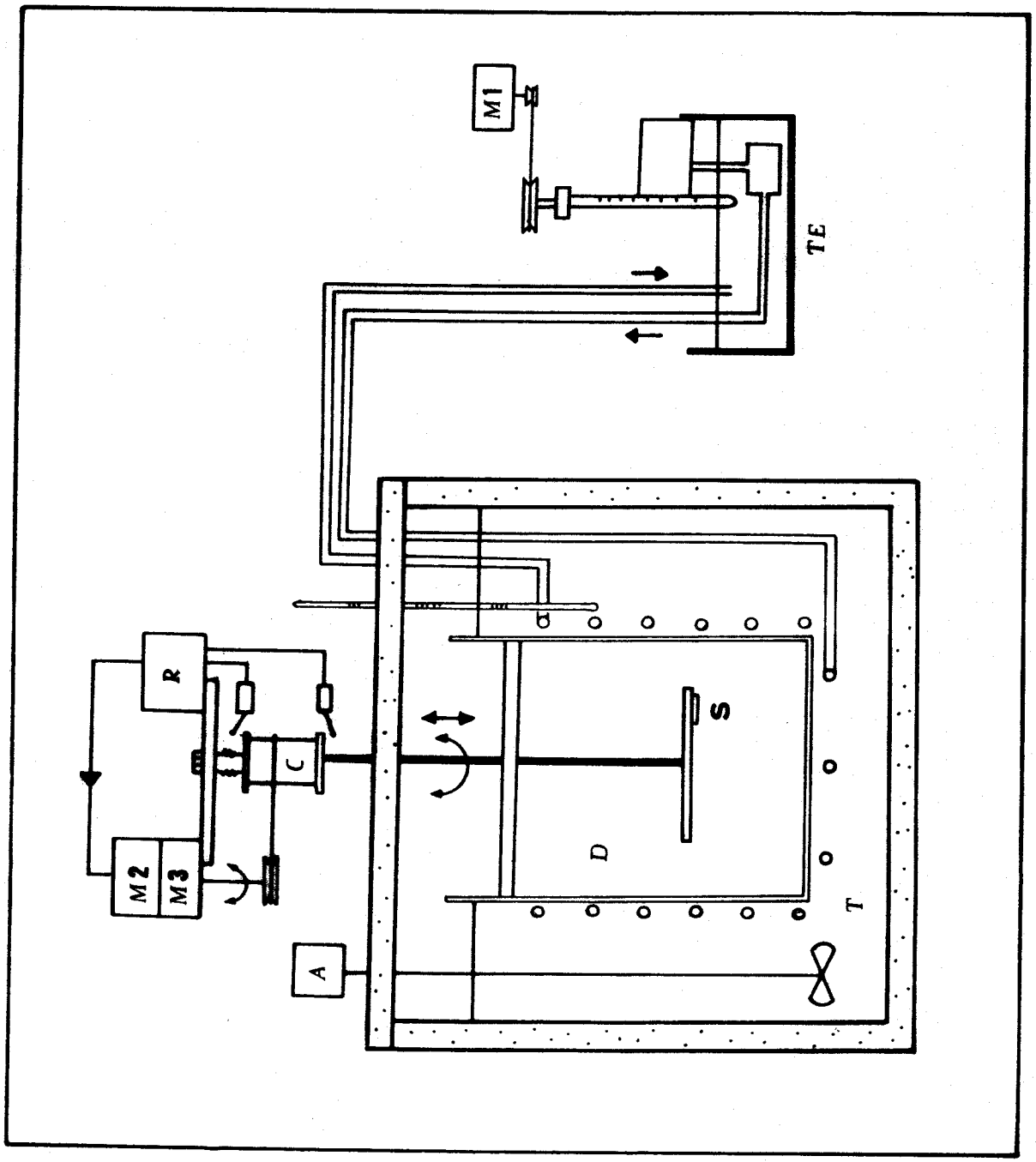


Figura I-1

Figura I-1.- Dispositivo de crecimiento.
S) Semilla. D) Disolución de LATGS. C) Cilindro móvil.
T) Baño termostático. R) Relé . M1,M2,M3) Motores.
TE) Termostato exterior.

La gran capacidad térmica del tanque de agua amortigua las fluctuaciones de temperatura del agua del termostato exterior y se obtiene una buena regulación de la temperatura dentro de la disolución. Manteniendo la temperatura del termostato constante y debido a la variación de la temperatura ambiental,la temperatura dentro de la disolución oscila en 0.03 K con un periodo de 24h. Por otra parte , como el serpentín rodea inferior y lateralmente a la disolución se minimiza el gradiente vertical de temperatura hasta un valor de .0005 K/cm.

El ritmo de descenso de temperatura es constante gracias a un motor que va acoplado al termómetro de contacto del termostato. Los valores del ritmo de descenso de temperatura están entre .1K/día - .8K/día, de este modo las fluctuaciones térmicas anteriores no son significativas. El tiempo de crecimiento es de 20 días.En la gráfica de la figura I-2 se representan los cambios de ritmo de descenso de la temperatura para varios de los cristales crecidos.

El movimiento de la semilla se realiza gracias a un cilindro que va enroscado a un tornillo fijo y que va acoplado a una polea que puede girar en ambos sentidos.De este modo el cilindro se desplaza arriba y abajo según el sentido de giro. Un montaje eléctrico constituido por dos interruptores y un relais limitan el recorrido vertical, de 5cm en 3 minutos. La velocidad de giro es de 13 r.p.m. en ambos sentidos. Un extremo de una varilla de metacrilato va fijo al cilindro mientras que en el otro se encuentra el disco dónde va la semilla.

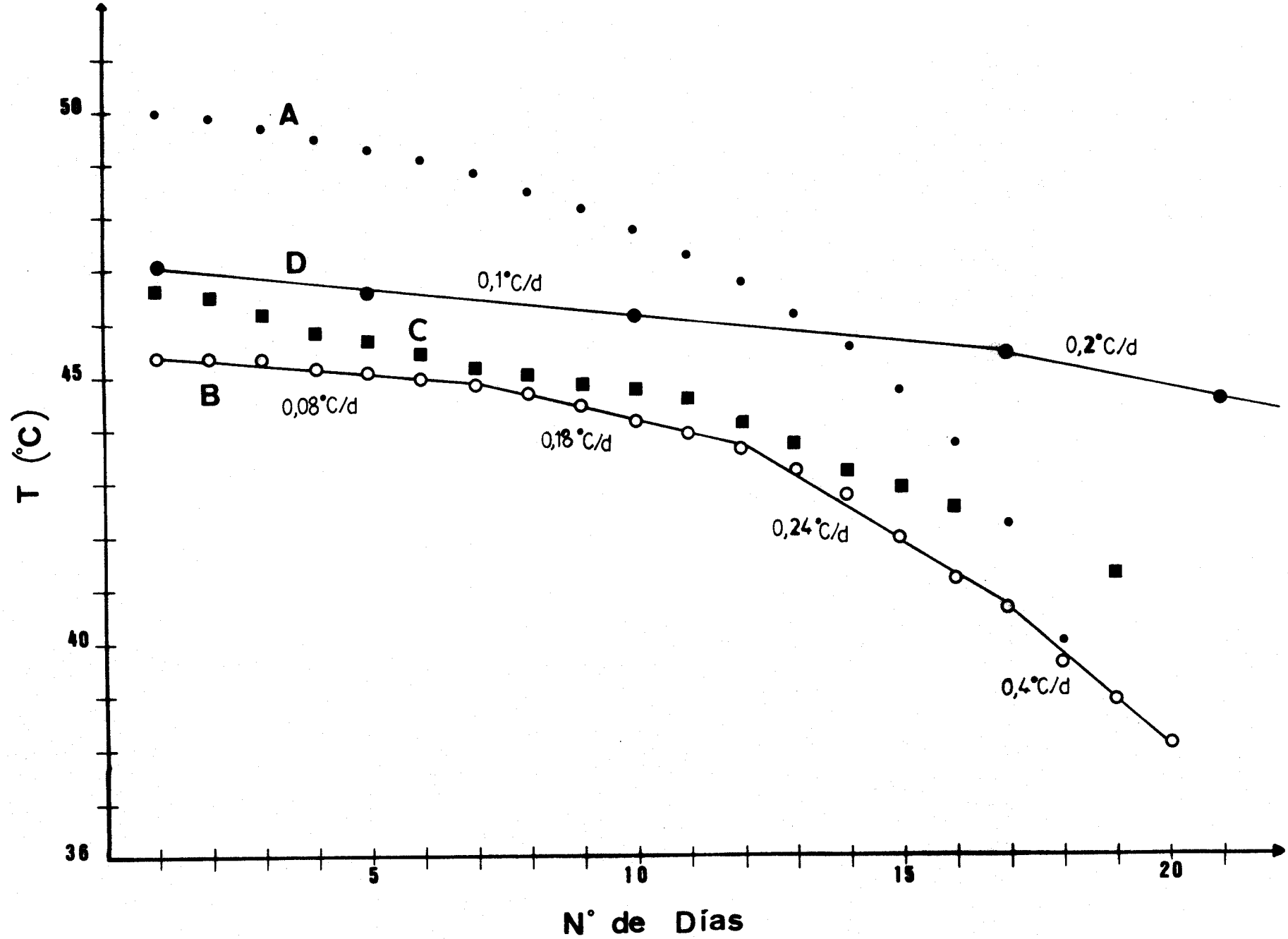


Figura I-2.- Ritmos de descenso de la temperatura.

I.4 HABITO DE CRECIMIENTO

El principio más fundamental de la física de los cristales es la correspondencia entre la forma geométrica externa del cristal y sus propiedades.Este principio se conoce como principio de Neumann,(Cady c.II,1946), y establece que las propiedades físicas del cristal tienen como mínimo la geometría reflejada por la forma externa del macrocristal. Así el que el TGS crezca simetricamente a lo largo del eje polar b indica que sus propiedades ,por ejemplo la polarización,deben ser tambien simétricas respecto a dicho eje.

Cuando se añaden pequeñas cantidades de alanina a la disolución el crecimiento es asimétrico.Esto queda de manifiesto cuando la semilla se dispone para crecer en forma de "bastón", es decir la mayor longitud en dirección paralela al eje c y presentando la semilla como superficies mayores la (010) y la (0$\underline{1}$0).

La asimetría en el crecimiento del TGS dopado con alanina fue inicialmente descrita por Weidmann (1972).En 1985 Brezina correlaciona dicha asimetría con el sentido de la polarización espontánea.Su razonamiento es el siguiente: la velocidad de crecimiento del TGS está controlada por la velocidad de incorporación de los iones glicina (GI,GII) a la red, cuyo número es el doble que el de zwitteriones (GIII) en disolución ácida (pH=2). La barrera de potencial para introducir un ión glicina en una cara de polaridad negativa será menor que en otra de polaridad positiva.Pero debido a la existencia de dominios con polarizaciones opuestas a lo largo del eje b, se tiene que la velocidad de crecimiento de la cara (010) es la misma que la (0$\underline{1}$0).

Como ya se ha dicho, la alanina se comporta en disolución ácida como ión positivo y por su propia asimetría sólo puede incorporarse a la red del TGS en una posición determinada dando lugar a la aparición de un campo interno que mantiene al cristal en un estado monopolar. De esta manera la superficie de polaridad positiva crecerá más lentamente que la correspondiente de polaridad negativa.

Los cristales obtenidos de LATGS presentan dos tipos de morfología ó hábito de crecimiento: "Largo" y "Corto" , denominados así por Lillicrap (1972). Los "Largo" corresponden a un crecimiento en el que la polaridad de la cara (010) era negativa, mientras que los "Corto" cuando la polaridad es positiva. Las figuras I-3 y I-4 muestran dos cristales típicos de los obtenidos.

La asignación de índices se realiza midiendo con un goniómetro los ángulos entre las diversas caras. Calculando los ángulos que forman entre sí las diversas caras de un cristal monoclínico la asignación es inmediata. El sistema de referencia elegido es el de Wood, (ver apéndice A)

Las caras de mayor desarrollo en los "Largo" son la (001) y (101), y puesto que el plano de exfoliación (el 010) forma ángulo recto con dichas caras el manejo y obtención de muestras suele ser más fácil que con los "Corto" cuyas caras de mayor desarrollo , (0$\underline{2}$1), ($\underline{1}$2$\underline{1}$) y (1$\underline{1}$0) , no forman ángulo recto con el eje b.

Todos los cristales crecidos se ajustan a estas dos morfologías variando el desarrollo de algunas caras al ritmo de descenso de la temperatura y a la disposición de la semilla en el disco (arriba ó abajo). En la figura I-5 podemos ver el ritmo de crecimiento de la cara (010) en un cristal "Largo".

En los cristales "Corto" la cara (0$\underline{1}$0) llega a desaparecer cuando el ritmo de crecimiento es muy lento (v(010)<.5 mm/día). Los "Largo" crecidos en la zona superior del disco suelen ser más estrechos que los crecidos en la zona inferior , pero el desarrollo es mayor.

Los "Corto" crecen más lentamente que los "Largo" en las mismas condiciones y presentan mayores valores del campo interno (Bias), lo que se interpreta como una mayor incorporación de alanina. Cristales crecidos simultaneamente uno "Largo" y otro "Corto", a partir de semillas de las mismas dimensiones, presentan una relación de masas aproximada de 2

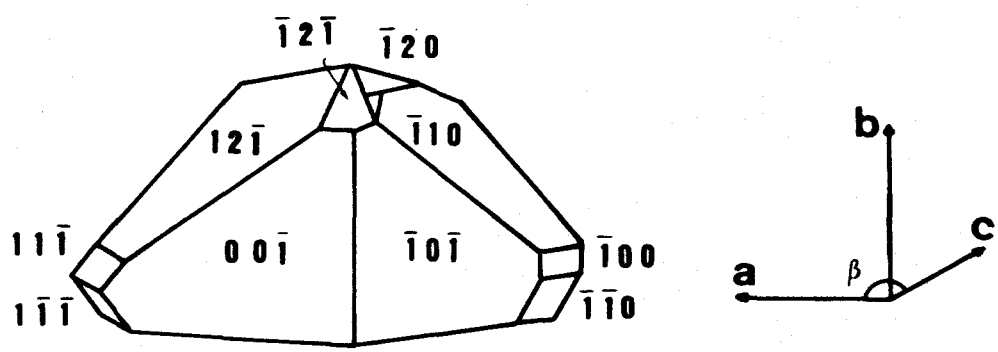


Figura 1-3.- Hábito de crecimiento "Largo".

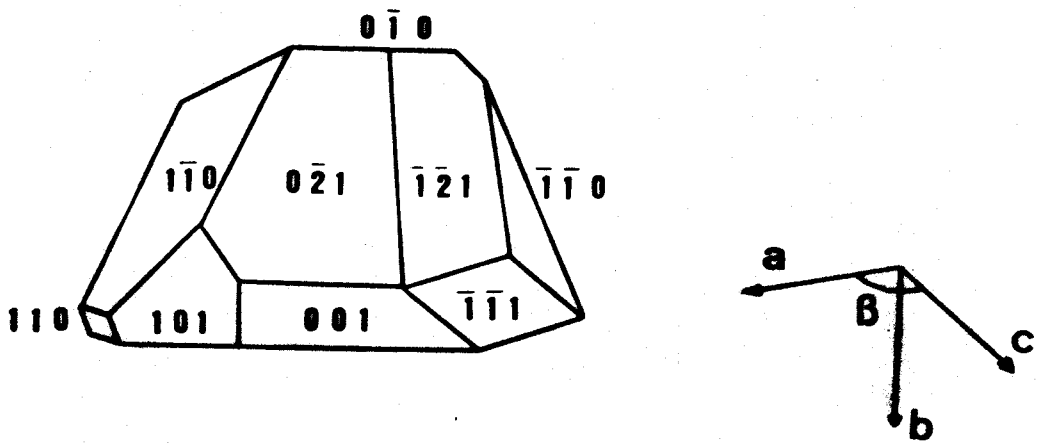


Figura I-4.- Hábito de crecimiento "Corto".

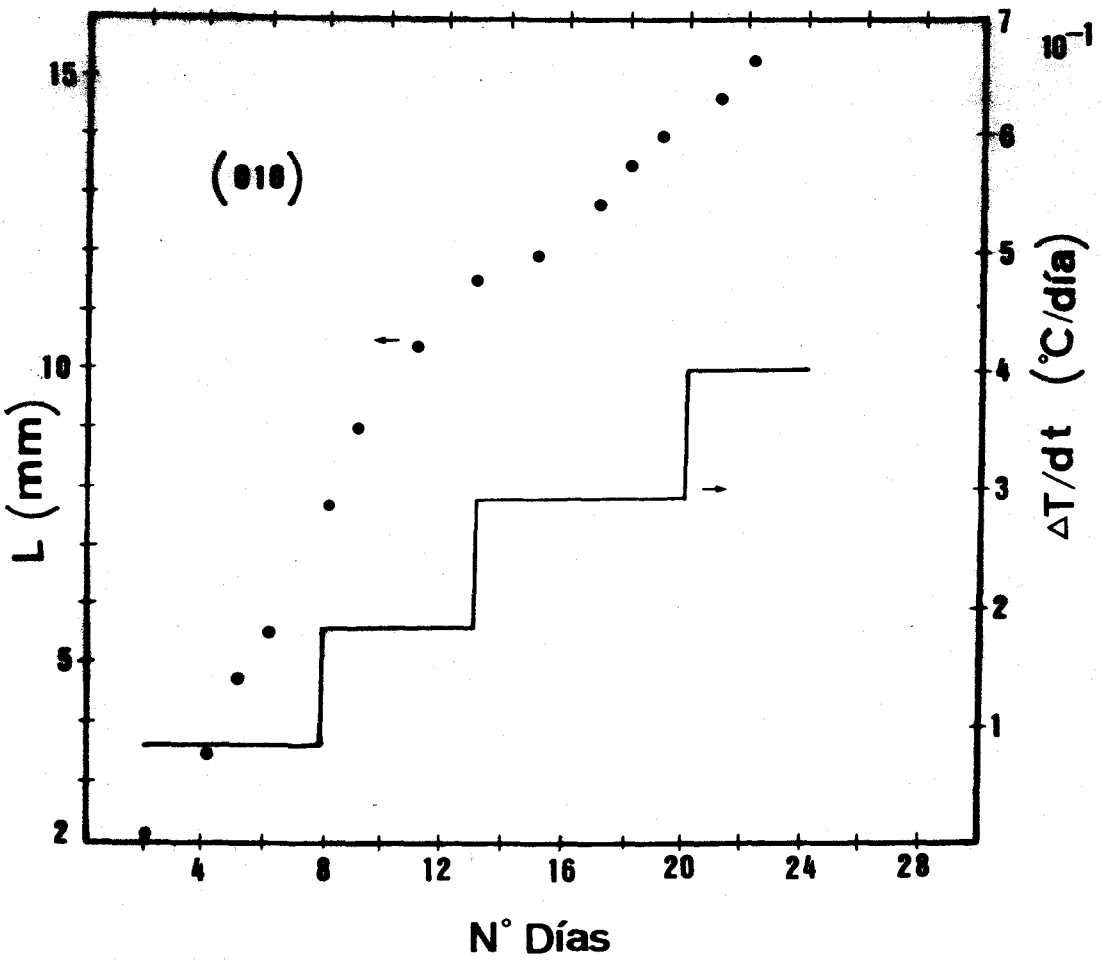


Figura I-5.- Velocidad de crecimiento de la cara (010) de un cristal "Largo".

I.4.1 MODIFICACION DEL HABITO DE CRECIMIENTO

Una de las ventajas del crecimiento en disolución es la posibilidad de obtener cristalizaciones con diversas morfologías. La variación de ciertos parámetros del proceso de crecimiento , tales como el pH,el cambio de disolvente, la introducción de impurezas o la forma de la semilla nos permite la obtención de un mismo cristal bajo diversas morfologías. Como regla general la alteración en el hábito de crecimiento se debe a la existencia de dislocaciones en el gérmen que se propagan preferentemente en una u otra dirección y dan lugar al mayor desarrollo de ciertas caras.

En el método de crecimiento utilizado la semilla muestra a la disolución una sola cara y tal como se dijo anteriormente el cristal tomará uno de los dos posibles hábitos de crecimiento, "Largo" o "Corto", dependiendo de como se haya incorporado la alanina a la red. Cabe preguntarse si dependerá de algún factor el que las moléculas de alanina se incorporen de una u otra manera. Y esto se sugiere de la siguiente experiencia que puede verse esquemáticamente representada en la figura I-6:

De un cristal de TGS puro de 8.5mm de espesor se exfoliaron dos láminas (de 1.8 y 2.5 mm) y éstas a su vez se cortaron por la mitad,para obtener 4 semillas de la misma superficie (9x12 mm).Utilizamos 4 semillas y en esta dispoción por la confusión que existe por parte de ciertos autores en asociar la asimetría en el crecimiento del LATGS con la cara (010) ó($0\underline{1}0$) del gérmen, y no con la dirección de la polarización espontánea.

Las semillas fueron polarizadas dos en un sentido y las otras en sentido opuesto, a 60 C durante 1h con un campo aplicado de 1Kv/cm y se descendió lentamente la temperatura con el campo aplicado. Las cuatro semillas se montaron en el disco de crecimiento en las distintas posibilidades, tal como se muestra en la figura I-6.

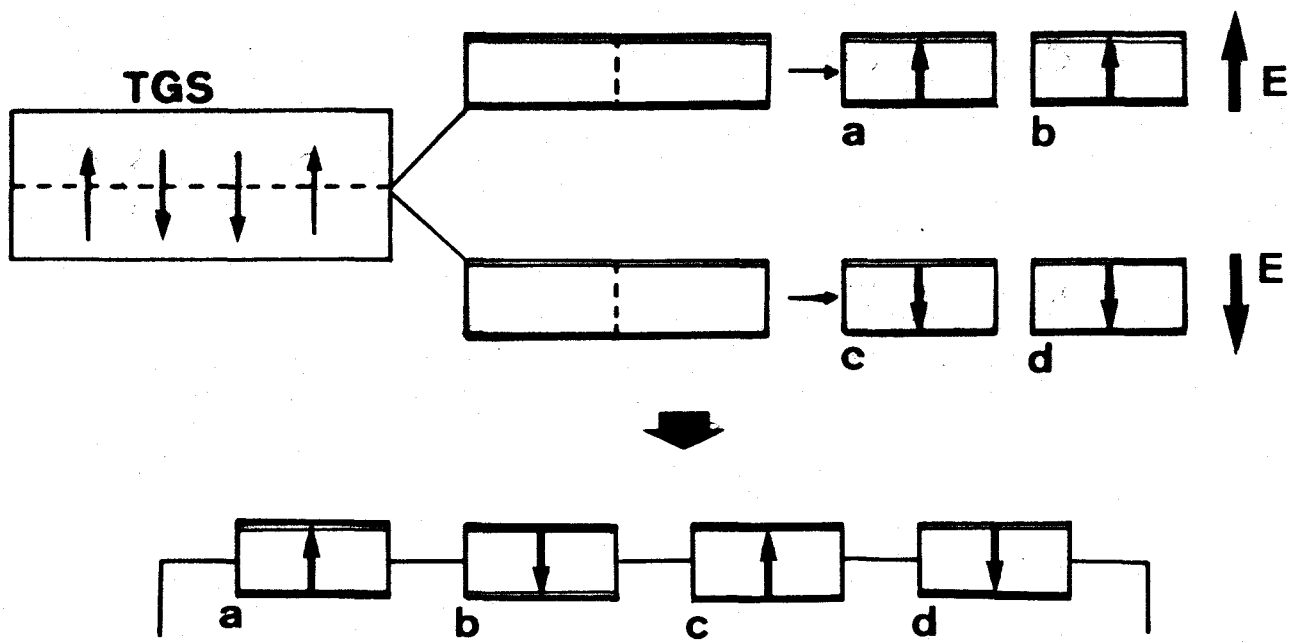


Figura I-6.- Disposición de las semillas polarizadas.

El resultado de la experiencia es que los gérmenes que presentaron a la disolución la cara de polaridad positiva (a y c) crecieron en forma de "Corto" mientras que los que presentaron la cara negativa (d y b) lo hicieron en forma de "Largo".

La anterior experiencia muestra que:

1. La asimetria en el crecimiento de TGS dopado con alanina se debe a la distinta polaridad de la superficie de crecimiento.Confirmando lo obtenido por Brezina a posteriori en muestras en forma de bastón.

2. El sentido de la polarización espontánea del gérmen determina el modo en que la alanina se incorpora a la red.

Por tanto cuando se disponen semillas sin polarizar previamente, en estado de polidominio, el modo en que la alanina se incorpora vendrá determinado por la estructura de dominios de la semilla y se podria obtener un cristal con zonas polares (no reversibles) en uno y otro sentido. Este tipo de cristal lo hemos obtenido creciendo en una disolución del 6% un cristal "Largo".

Cuando el contenido de alanina en disolución es mayor o el cristal es "corto" lo anterior no se observa y el cristal obtenido es unipolar.

Los resultados obtenidos de las diversas experiencias de crecimiento se resumen en la tabla I-1.Ti es la temperatura a partir de la que se inicia el crecimiento V es la velocidad de desarrollo de las diversas caras del cristal.La columna con Alanina % es el contenido molar de la disolución.

TABLA I-1

CRISTAL	(°C) Ti	(°C/día) dT/dt	(mm/día) V [100]	[010]	[001]	(g) M	Alanina %	Hábito
A	51.0	0.58	1.8	1.0	1.0	7.57	6	CORTO
B	45.6	0.32	0.9	0.6	0.6	5.07	7	LARGO
C	47.6	0.30	1.2	1.0	0.8	6.88	10	LARGO Arriba
P	47.6	0.30	1.1	0.8	0.8	3.41	10	CORTO
DA	47.1	0.19	0.9	0.8	0.5	5.74	10	LARGO Arriba
DB	47.1	0.19	0.7	0.5	0.5	3.10	10	LARGO
SP1+	46.1	0.15	0.8	0.6	0.6	2.89	10	LARGO
SP2-	46.1	0.15	0.7	0.5	0.6	2.15	10	CORTO
SP3+	46.1	0.15	0.7	0.7	0.6	3.58	10	LARGO
SP4-	46.1	0.15	0.7	0.4	0.6	1.95	10	CORTO
E	47.0	1.25	1.9	0.9	1.0	2.60	20	CORTO
Ga	47.2	0.70	1.0	0.8	0.9	3.30	20	CORTO
Ge	47.2	0.70	1.2	0.9	0.9	1.76	20	LARGO Arriba
H	47.2	0.70	1.1	0.9	0.7	1.70	20	LARGO Arriba
Ca	47.7	0.11	0.4	0.3	0.2	2.53	20	Semilla Baston
Io	47.7	0.11	0.3	0.2	0.2	1.43	20	CORTO

A lo largo de la memoria vamos a utilizar la inicial del macrocristal para identificar a la muestra,aunque a veces como ya hemos visto de un mismo macrocristal se obtienen diferentes muestras. Se han estudiado muestras de los macrocristales A,B,C,P,DA y DB.

I.5 EXFOLIACION,CORTE Y PULIDO

El TGS exfolia en planos perpendiculares al eje ferroeléctrico. La exfoliación se hace apoyando al cristal sobre las caras (001) ó (101) sobre un bloque de hierro y dando un golpe vertical con una cuchilla.

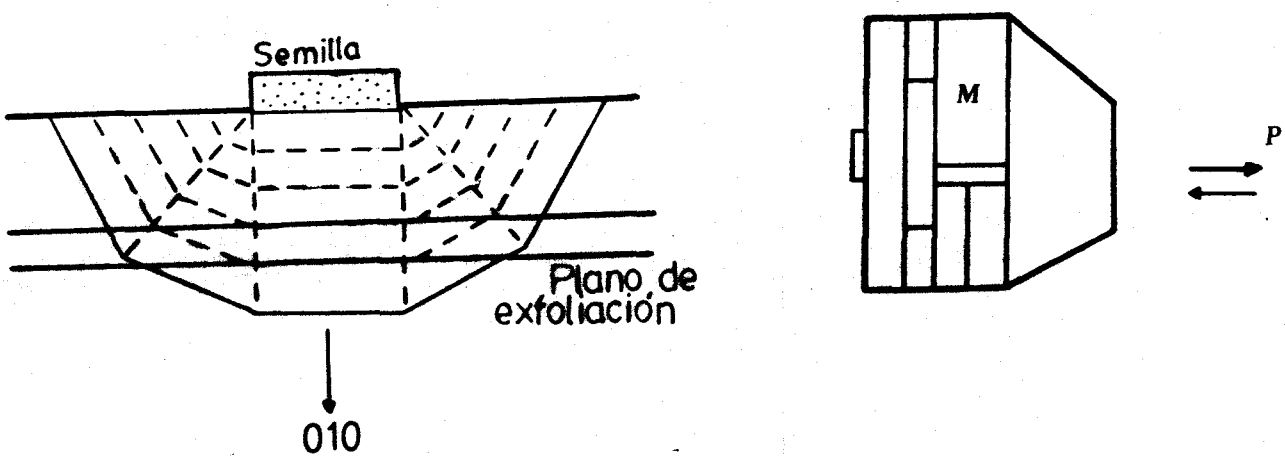


Figura I-7.- Plano de exfoliación y sección del corte.

Una vez que se tienen las rodajas del cristal se pasa al cortado de las muestras.La geometría elegida suele ser cuadrangular.

Para tal fin se ha construido en el Departamento una cortadora de hilo. El corte es por disolución, actuando como disolvente agua ó una mezcla de agua y alcohol según se desee la rapidez del corte. El hilo de nylon realiza un movimiento de vaivén humedeciendose continuamente en el disolvente y pasando sobre el cristal. Este tipo de corte daña minimamente al cristal.

Las diferentes muestras que se obtienen de un mismo cristal se ve en la figura I-7. La zona indicada por M es generalmente de dónde se obtienen las muestras de mayor tamaño y que utilizamos posteriormente en la medidas térmicas.

Las caras que provienen del corte se pulen en paños de pulir (Buehler) con una mezcla de agua y alcohol. Las caras de exfoliación suelen ser bastante buenas y generalmente basta con pasarles un suave paño humedecido en agua con alcohol.

I.6 CONTENIDO DE ALANINA

El problema de conocer la cantidad de alanina que se ha incorporado al cristal hay dos maneras de afrontarlo: química y físicamente.

Los análisis químicos son destructivos, ya que hay que disolver a la muestra, y se basan en las distintas propiedades de la molécula de glicina y la de alanina. Por ejemplo la cromatografía de papel, el autoanalizador de aminoácidos ó la medida del ángulo de rotación de luz polarizada de las disoluciones de LATGS, son útiles para tal propósito.

El enfoque físico del problema parte de la equivalencia (Keve,Bye,1972) entre un campo eléctrico aplicado externamente y el efecto provocado por la incorporación de la alanina al cristal. Lo más inmediato para medir dicho campo es apartir del ciclo de histéresis de la muestra.Este campo recibe distintas denominaciones según los autores tales como campo Bias,autocampo,campo interno,campo de desplazamiento,etc.Nosotros le llamaremos a lo largo de la memoria campo interno o simplemente Bias.

Los ciclos de los cristales de LATGS aparecen desplazados respecto al eje del campo.Ver la figura I-8. El valor máximo de la polarización (Po) se obtiene para campo nulo.Aplicando un campo de sentido contrario al campo Bias se consigue saturar la polarización hasta llegar a un valor Pl que es menor que Po. Esta diferencia entre Po y Pl refleja que la polarización de una parte del cristal es fija y no cambia con el campo aplicado por intenso que sea éste.

El campo interno dota al cristal de un estado de polarización permanente.Al enfriar el cristal tras permanecer horas en la fase paraeléctrica se recuperan los valores iniciales de Po.Estos cristales no pueden ser despolarizados.

En la figura I-8 la distancia OO' es el campo Bias. O'A=O'B es el valor del coercitivo.

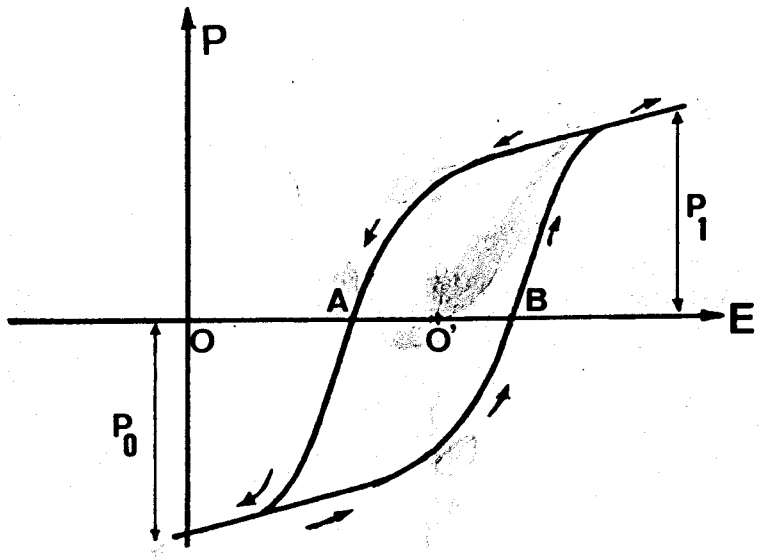


Figura I-8.- Ciclo de histéresis.

Una medida indirecta del campo Bias se hace a partir de los valores de los coeficientes del LATGS admitiendo que el valor de dichos parámetros es el correspondiente al del TGS puro mas un campo externo aplicado. Así,por ejemplo,el salto del calor específico del TGS en la transición depende del campo externo aplicado. Comparando dicho salto para el LATGS con el del TGS más un campo externo se logra identificar el campo Bias (Strukov 1982,J.del Cerro 1985). A partir de la constante dieléctrica puede evaluarse el campo Bias en función del campo externo que debe aplicarse para hacer que alcance un valor máximo en la transición,(Fatuzzo,c.II),a su vez la variación de la temperatura crítica con el campo aplicado en el TGS facilita otro medio para obtener el Bias.

La equivalencia entre el campo externo y el Bias puede parecer sorprendente cuando se tiene en cuenta que el primero es uniforme en todas las posiciones equivalentes de la red, mientras que el último se espera que sea función de la distancia

entre el punto en consideración y las moléculas de alanina más próximas,(Bye 1972). Además la comparación entre los campos Bias obtenidos por las medidas de diversas magnitudes no es siempre satisfactoria, lo que sugiere un análisis más detallado de la equivalencia entre el Bias y el campo externo (Fatuzzo c.II,1960.Strukov,1982).

Las medidas del campo Bias y del campo coercitivo han sido realizadas a temperatura ambiente con el circuito de Sawyer-Tower y un osciloscopio Digital Nicolet explorerl. La frecuencia del campo de medida utilizada es 50Hz y la forma de la onda triangular.El esquema del dispositivo experimental se puede encontrar en la figura II-6 del siguiente capitulo.Los valores del campo coercitivo frente a la distancia a la semilla se observan en la figura I-9.

En la gráfica I-10 se representan los valores del campo Bias obtenidos en cristales virgenes de LATGS. El eje horizontal es la distancia de la muestra a la semilla. La distribución de la alanina en el cristal no es homogénea (Lillicrap,1977),(Pyckaz,1984) ni en dirección al eje ferroeléctrico ni en planos perpendiculares a dicho eje. Los valores del campo coercitivo son en general mayores que los del Bias y se observa un comportamiento cualitativo equivalente al del Bias.

El método de crecimiento influye tanto en el modo en que se incorpora el dopante como en la cantidad incorporada.Los cristales crecidos en disoluciones de hasta el 10 % tienen valores del campo Bias menores que los del campo coercitivo.

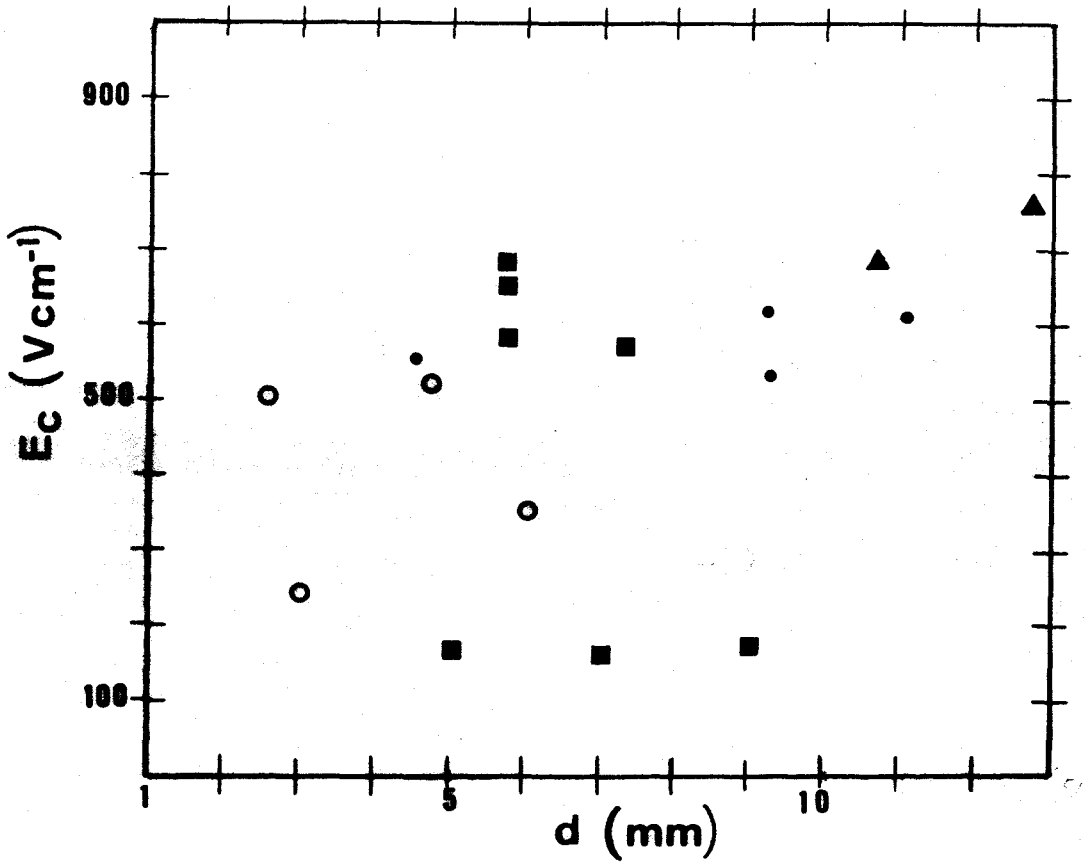
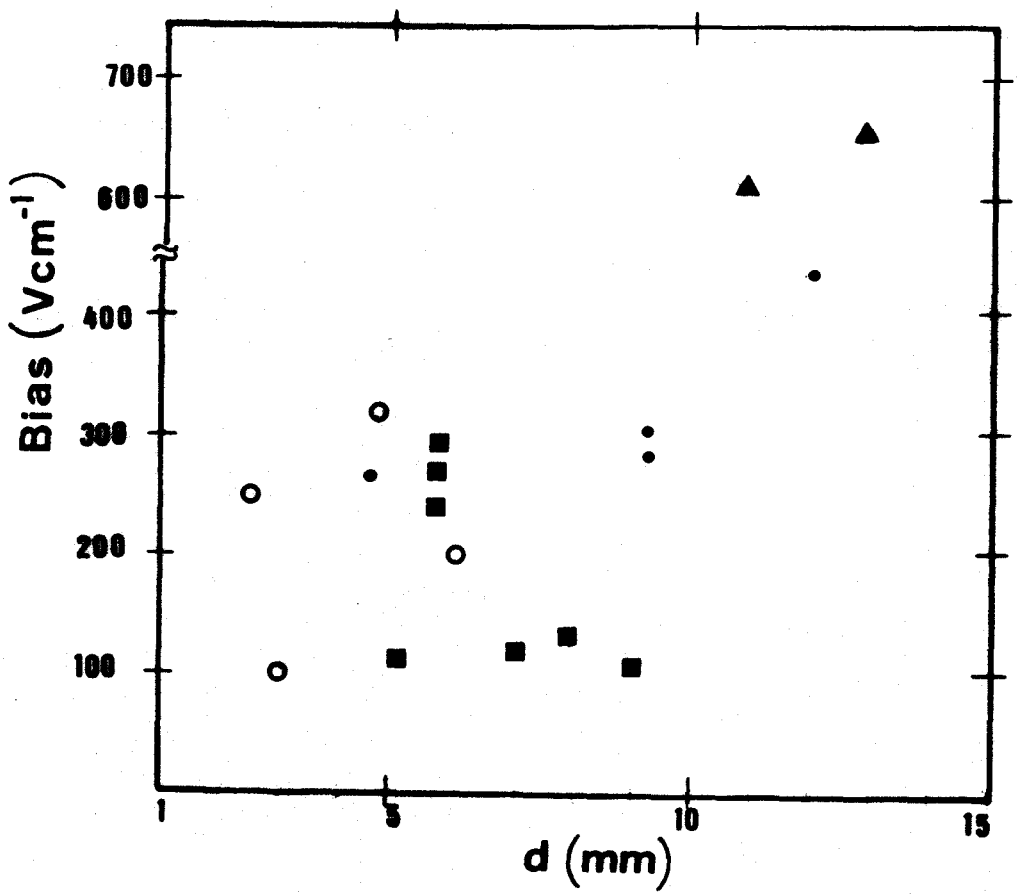


Figura I-10.- Campo coercitivo en diferentes secciones del cristal.
Muestras: ■) A. ○) B. ●) C. ▲) P.

Figura I-9.- Campo Bias en diferentes secciones del cristal. Muestras: ■) A. ○) B. ●) C. ▲) P.



De los datos que se observan en la tabla I-2 los valores más altos del campo Bias son los obtenidos cuando el cristal se crece por evaporación del disolvente.Pero al ser el proceso de crecimiento más irregular las muestras presentan más defectos e inclusiones del disolvente que las crecidas mediante el método del disco rotante.Los valores del campo Bias obtenidos en nuestras muestras son del orden de los obtenidos por Brezina y Martínez, ya que son los métodos más similares al nuestro.

TABLA I-2

METODO	Alanina %	B (V/cm)	Referencia
Disco Rotante w = 30 r.p.m.	10	58-824	Brezina 1985
Disco Rotante w = 340 r.p.m.	18	3000-6000	White 1976
Disco Rotante w = 20 r.p.m.	9	250	Martinez 1983
Evaporacion T= ?	2-35	20000	Lock 1972
Evaporacion T= 30 C	10	5600	Keve 1972
Evaporacion T= 32 C	15	2500	Pykacz 1985

I.7 DOMINIOS. IMPERFECCIONES

En el estudio de los dieléctricos se define el vector desplazamiento como:

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P}$$

La polarización en los piroeléctricos tiene dos contribuciones :una debida a la polarizabilidad (proporcional al campo externo) y otra debida a la polarización espontánea. Las ecuaciones de Maxwell proporcionan las siguientes relaciones:

$$\text{div } \vec{D} = \rho$$

$$\text{div } \vec{E} = (\rho - \text{div } \vec{P}s) / \epsilon\epsilon_o$$

El término más interesante es $\vec{P}s$ ya que sus inhomogeneidades espaciales , por ejemplo alrededor de un defecto, actúan como fuente de un campo eléctrico,denominado despolarizante,el cual lleva una energía asociada.

Al enfriar un cristal ferroeléctrico desde la fase para a la ferroeléctrica hay por lo menos dos posibles direcciones de la polarización espontánea.Para minimizar la energía asociada con el campo despolarizante diferentes zonas del cristal se polarizan inversamente. Cada zona se denomina

DOMINIO.Los dominios están separados entre sí por las PAREDES del dominio.

Para un cristal perfecto libre de imperfeccciones el estado de equilibrio, si tenemos en cuenta únicamente las contribuciones de los dominios y de las paredes, debe corresponder a un estado de monodominio . Para un cristal real la situación es más compleja y la estructura de dominios en equilibrio depende de diversos factores como la polarización, la historia del cristal, la distribución de defectos, la conductividad en la superficie, la simetría del cristal etc. (Lines - Glass ,c.IV)

Tambien hay que tener en cuenta que uno de los factores más importantes que afectan a la estructura de dominios en un cristal real es el modo en que los dominios se han formado cuando el cristal se enfría por debajo de la temperatura de Curie.El proceso de formación de dominios implica la nucleación de los nuevos dominios .Puesto que el proceso de nucleación es dependiente de las deformaciones y de las imperfecciones presentes en el cristal, la estructura de dominios que se forma inicialmente no siempre se corresponde con un mínimo de la energía libre del cristal y por tanto el estado alcanzado es simplemente un estado metaestable (F.Jona y G.Shirane,c.I).

El estudio de las propiedades macroscópicas de los ferroeléctricos se realiza a partir de la función energía libre en la que deben incluirse los términos de la energía del campo despolarizante y la energía de las paredes de los dominios.Propiedades como el calor específico, constante dieléctrica y coeficiente piroeléctrico depende directamente de la estructura y dinámica de los dominios.

I.7.1 REVELADO DE LOS DOMINIOS

La observación de los dominios ferroeléctricos puede hacerse de varias maneras (Lines- Glass,c.IV) ,entre ellas la microscopía electrónica, el método del cristal líquido y el ataque químico (etching). El utilizado por nosotros ha sido el ataque químico de las muestras. El ataque químico es el método más rápido y simple.Presenta el incoveniente de que al ir disolviendo a la muestra se necesita un gran número de ellas,pero tiene la ventaja de que se pueden observar no sólo los dominios sino cualquier otro tipo de imperfecciones en la superficie del cristal. Incluso se pueden localizar las inclusiones del disolvente desenfocando conveniente el microscopio.

I.7.1.1Realización

Sobre un paño de pulido se vierten unas gotas de agua destilada o una mezcla de agua y alcohol etílico que se extienden sobre el paño. La superficie a estudiar es la perpendicular al eje ferroeléctrico obtenida por exfoliación del cristal. Dicha superficie se frota suavemente sobre el paño húmedo y se seca posteriormente.

Inicialmente intentamos la deposición de particulas cargadas sobre la superficie atacada (powder-pattern technique) recomendada por Pearson y Feldmann pero al igual que a Tang (1981) tampoco nos dió buen resultado. Dicha técnica consiste en sumergir al cristal atacado en una suspensión coloidal de polvo cargado en un liquido aislante orgánico. Como polvo se usa azufre amarillo,que se deposita teóricamente en los dominios negativos, y óxido de plomo rojo que se deposita en los positivos.El liquido orgánico usado es el hexano.El óxido de plomo rojo lo preparamos mediante oxidación a alta temperatura del monóxido de plomo.

Los patrones observados tras dicho proceso eran muy irregulares y dificilmente podia distinguirse la existencia de dominios de uno y otro signo. Así finalmente optamos por la observación simple de las superficies atacadas.

Esto se realiza con un microscopio óptico Leitz-Wetzlar 001487 con luz reflejada y en la mayoria de las veces la observación es directa, es decir sin necesidad de cruzar los polarizadores que posee el microscopio.

I.7.1.2 Patrones De Ataque

Como ya dijimos anteriormente el ritmo de crecimiento del cristal parece estar gobernado por el ritmo de incorporación de los iones glicina a la red.Estos iones glicina van distribuyendose sobre las distintas zonas del cristal que presentaran una

polaridad bien positiva o negativa.

Durante el ataque químico al que se somete la superficie el cristal va disolviendose paulatinamente y el proceso es inverso al del crecimiento.Desde este punto de vista la energia necesaria para extraer un ión glicina de una zona con polaridad positiva siempre será menor que de una zona negativa ya que el ión glicina tiene una carga positiva y electrostáticamente será más favorable la posición en una zona negativa. Lo anterior muestra el porqué los dominios positivos aparecen como valles mientras que los negativos se presentan como suaves montañas. El perfil de una superficie atacada es el mostrado en la figura I-11.

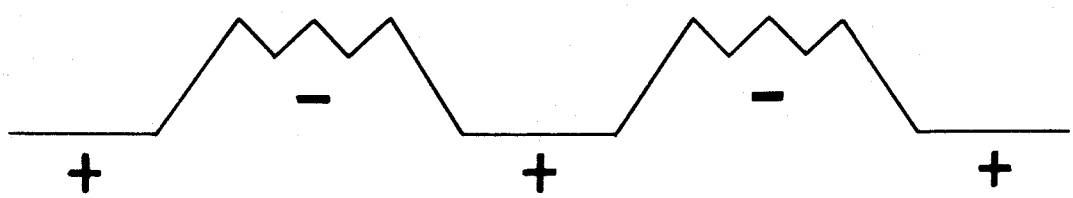


Figura I-11.-
Perfil de una supeficie (010) atacada químicamente.

Los dominios positivos suelen ser superficies suaves y lisas, por el contrario los negativos aparecen con irregularidades o zonas de polaridad positiva (Nakatani, comunicación privada) que según otros autores (Gilleta,1972) son extremos de dislocaciones.

I.7.2 MORFOLOGIA Y ORIENTACION DE LOS DOMINIOS EN TGS

El TGS posee simetria monoclinica en la fase para y en la ferroeléctrica. La polarización espontánea está dirigida paralela al eje binario y puede estar tanto en un sentido como en otro.Los dominios en TGS se denominan 180° por esta razón.Estos dominios atraviesan completamente al cristal y los patrones de ataque son simétricos en la cara (010) y su inversa.

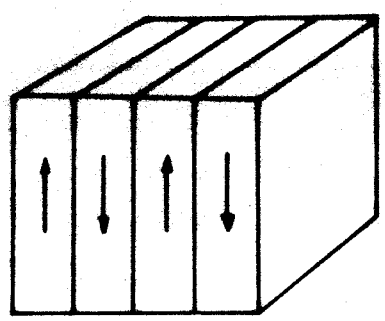


Figura I-12
Dominios 180° en TGS

La forma que presentan los dominios es lenticular,elíptica o alargada dependiendo del tratamiento a que se haya sometido a la muestra. La presencia del eje binario de por sí permite asegurar que rotaciones de 180° nos vuelven a una situación equivalente a la inicial.Sería lógico esperar que en el plano (010) se pudiera tener dominios (sus paredes) orientados en cualquier dirección del plano,lo cual no es cierto.Los dominios de TGS presentan la peculiaridad de que están orientados con la normal

de las paredes paralela al eje c.

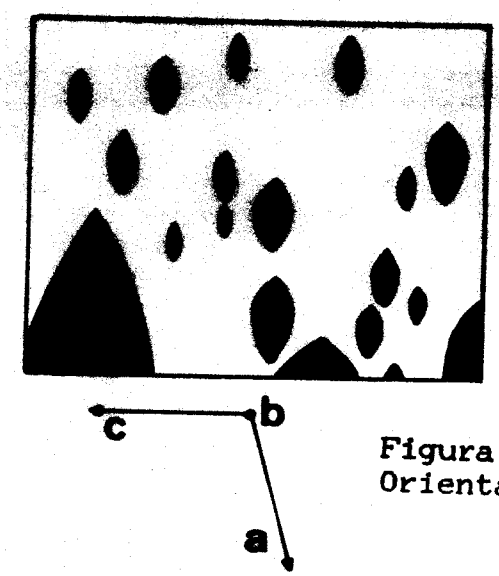


Figura I-13.-
Orientación de dominios en TGS.

La energía libre para una situación de dominios plano-paralelos, como la del TGS, en situación de equilibrio viene dada por (Mitsui-Furuchi 1953):

$$F=3.69.(s.D/1+f).(1/2).P$$

dónde D=espesor de la muestra, P=polarización, f= función de la constante dieléctrica y s es la densidad de energía de la pared del dominio.

La orientación preferente de los dominios se debe a que la energía de la pared depende de su orientación en el cristal, siendo su valor mínimo cuando la normal de la pared es paralela al eje c.(J.Hatano,1976)

I.7.3 RESULTADOS

A) T G S

La observación en TGS muestra que los dominios negativos aparecen de color oscuro y con una especie de cresta blanquecina cuyas irregularidades dan lugar a depresiones y puntos de nucleación de los dominios positivos.Cuando aplicamos campo eléctrico para invertir la polarización los dominios negativos comienzan a desaparecer a partir de dicha cresta.Figura I-14.

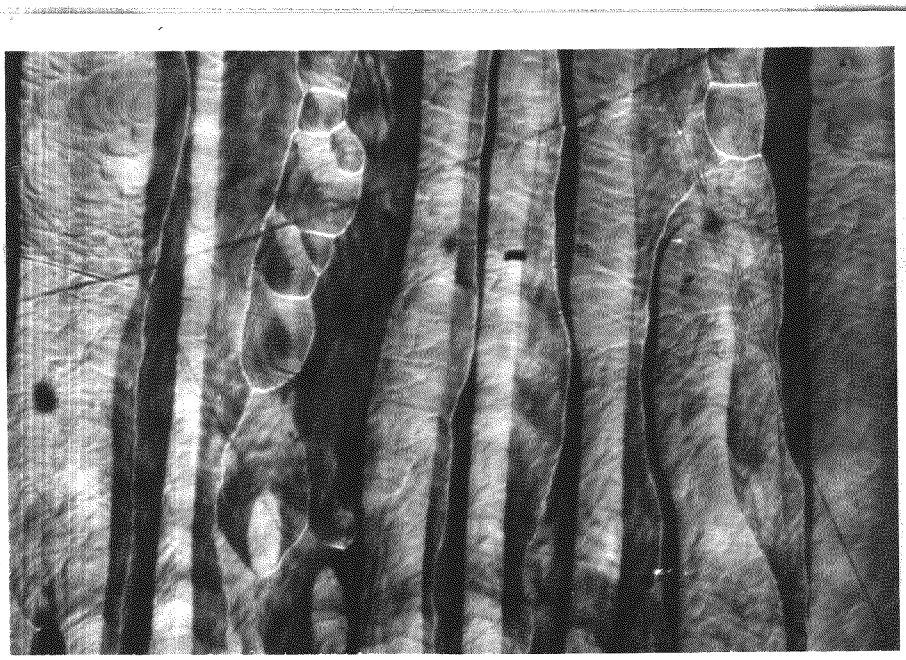


Figura I-14.-Dominios en TGS.(x105).

La interacción entre los dominios y los defectos es compleja y ha sido estudiada ampliamente (Gilleta,1968; Nakamura 1966; Nakatani 1985).Hemos observado que en la mayoria de los cristales analizados son los dominios negativos los que tienen mayor tendencia a alterarse, por ejemplo la dirección de las paredes, en las proximidades de los defectos.Figura I-15. Esta interacción se realiza entre la cresta del dominio y la zona perturbadora.

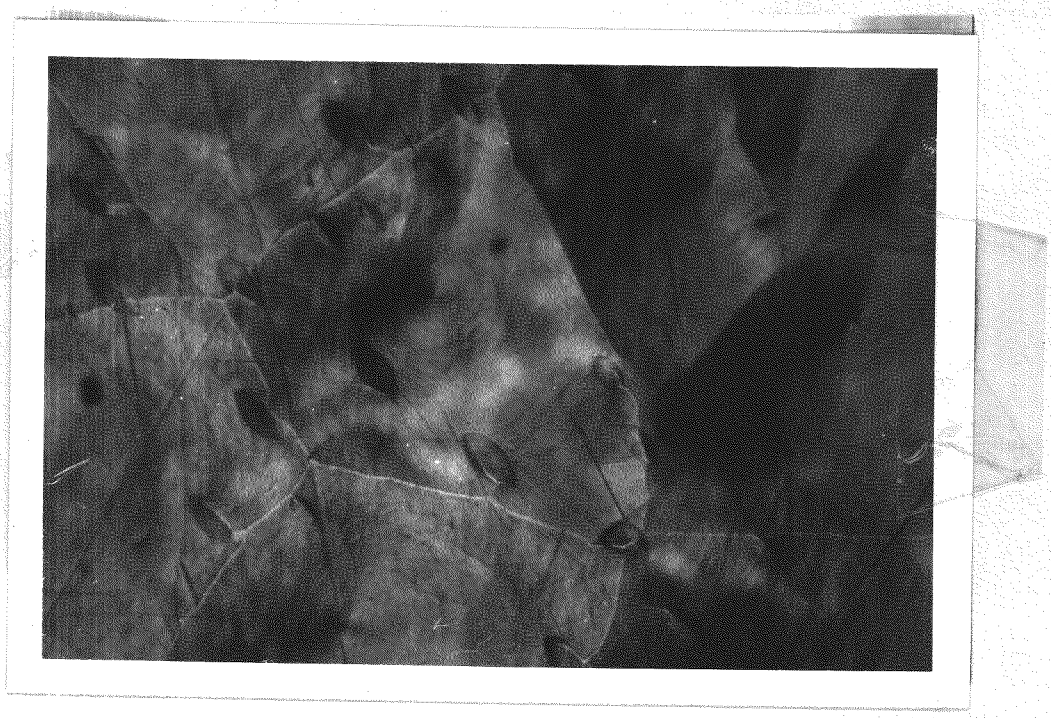


Figura I-15.-
Interacción entre dominios negativos e imperfecciones. (x105)

B) L A T G S

Los trabajos previos sobre dominios en LATGS son muy pocos,posiblemente se deba al hecho de que ciertos autores han admitido que al tener un estado de monodomio en la mayor parte de los cristales no deberia de haber ninguna estructura observable o en el mejor de los casos serian inestables (Brezina 1985) En LATGS existen dominios como experimentalmente se han observado (Le Bihan 1981, por microscopia electrónica ; Tang 1981, con cristales de DL-ATGS mediante etching;Hadni 1976,mediante técnicas piroeléctricas) y nosotros mismos.

La principal diferencia que aparece con el TGS es la asimetria entre la cara superior e inferior del cristal. En TGS ambas son simétricas, dónde hay dominio positivo aparece en la opuesta como negativo y viceversa, y los dominios atraviesan completamente al cristal.En LATGS esto no ocurre.

Experimentalmente medimos la polaridad de las superficies con un medidor piezométrico (Belincourt, d33). Todas las muestras analizadas mostraron la misma polaridad en diferentes puntos de la superficie a excepción de una muestra B que mostró zonas con diferentes signos de la polarización.

La cara negativa se presenta como un empedrado que llega a ser completamente irregular en las muestras de mayor contenido de alanina, en las de menor contenido se observa la misma orientación que los dominios en TGS, es decir alineaciones en dirección al eje c. Esta zona negativa a medida que continua el ataque quimico suele modificarse apareciendo y desapareciendo los dominios circulares de modo irregular. Por el contrario la cara positiva se presenta como una superficie clara y

lisa recorrida por alineaciones de pequeños dominios elipticos oscuros, y un continuado ataque no altera apreciablemente la estructura inicial.En las figuras I-16 y I-17 se muestra la cara positiva para dos cristales de diferente contenido de alanina.Se aprecia las alineaciones de pequeños dominios (negativos).En las figuras I-18 y I-19 la cara que se muestra es de polaridad negativa.Para la muestra de mayor contenido de alanina ,P,la figura es completamente desordenada.Para DA aparecen alineaciones de huecos análogas a las alineaciones que aparecen en el interior de un dominio negativo de TGS.

Figura I-16.- Superficie de polaridad +. Muestra A. (x105)

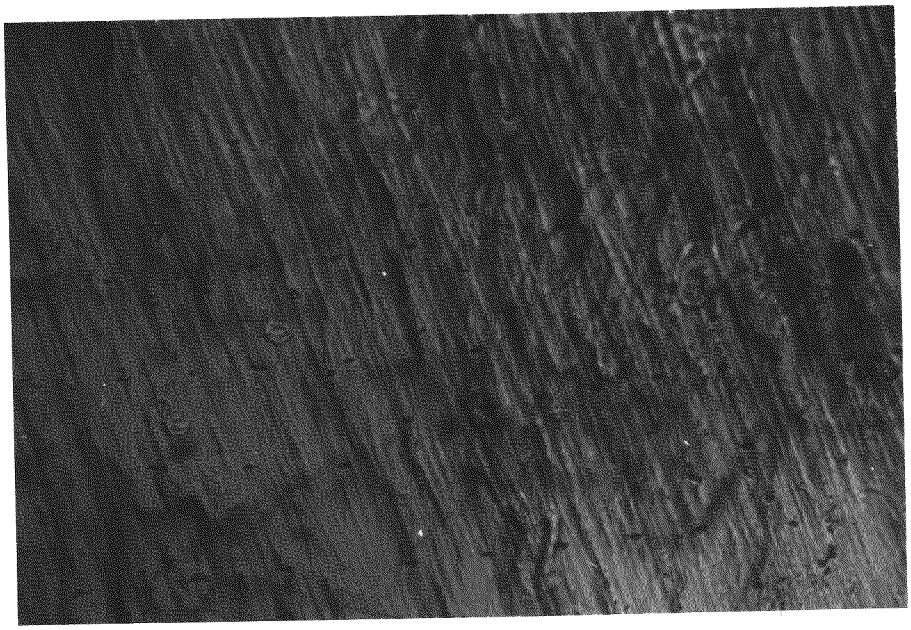
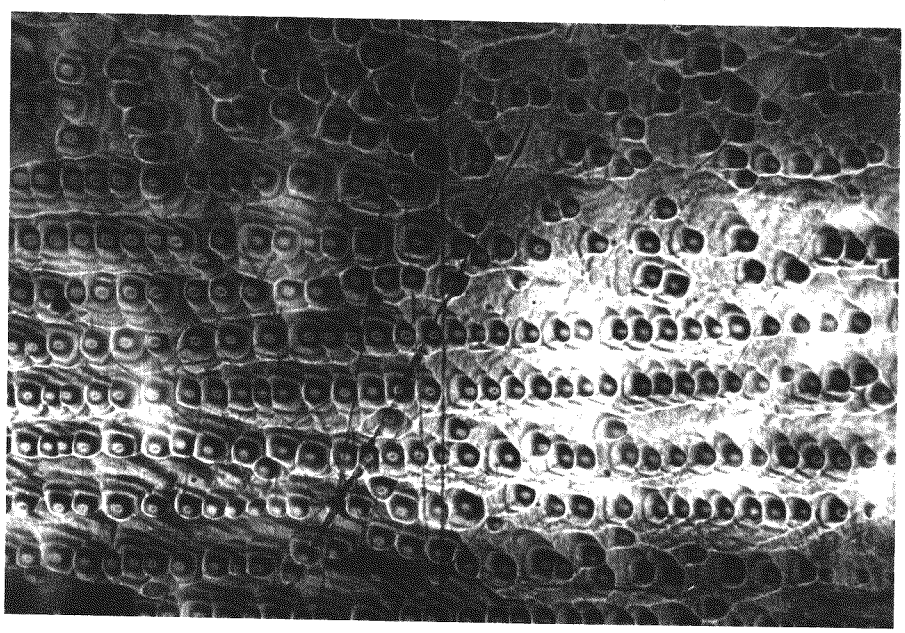


Figura I-17.- Superficie de polaridad +. Muestra DA. (x105)

Figura I-18.- Superficie de polaridad -. Muestra DA. (x53)



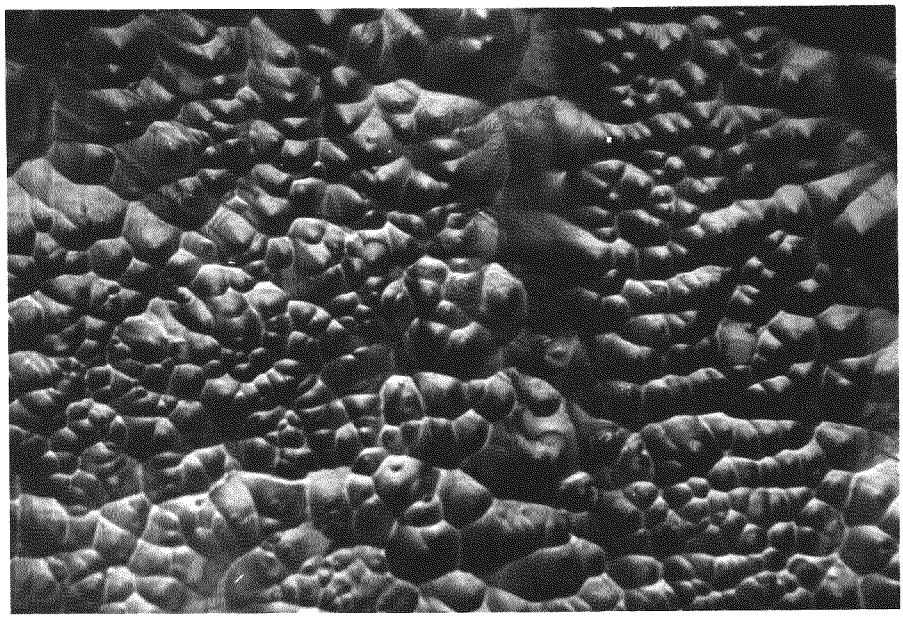


Figura I-19.- Superficie de polaridad -. Muestra P. (x105)

Las propiedades macroscópicas del LATGS son equivalentes a las del TGS con un campo externo aplicado (Bye,1972).Las deformaciones provocadas por la alanina en la red del TGS son equivalentes a un campo externo. La estructura de dominios de un TGS con un campo externo debe en algún modo presentar similitudes con la estructura de dominios del LATGS. Para ello aplicamos un campo de 130 V/cm durante tiempo suficiente para conseguir el estado de monodominio en una muestra de TGS. El resultado se

muestra en la figura I-20. Los dominios en LATGS corresponden a dominios del TGS en presencia de un campo externo (deformaciones).En la figura I-21 se observa la cara negativa de un cristal DA.La figura de ataque es análoga a la I-20 TGS tras la aplicación de un campo. Los dominios observados en la zona positiva son estrictamente elípticos mientras que en la negativa son circulares.

Como tambien se dijo antes,el ataque químico permite revelar otro tipo de defectos en el cristal. Se pueden observar en ciertas muestras líneas de dilocaciones paralelas a la cara (101) e inclusiones del disolvente que provocan la aparición de profundos pozos cuando el ataque químico llega hasta ellas. La distribución de este tipo de defectos es irregular y limitada a una pequeña fracción de la superficie estudiada (inferior a la décima parte).

Figura I-20.- Dominios en TGS después de aplicarle 130 V/cm. (x105)

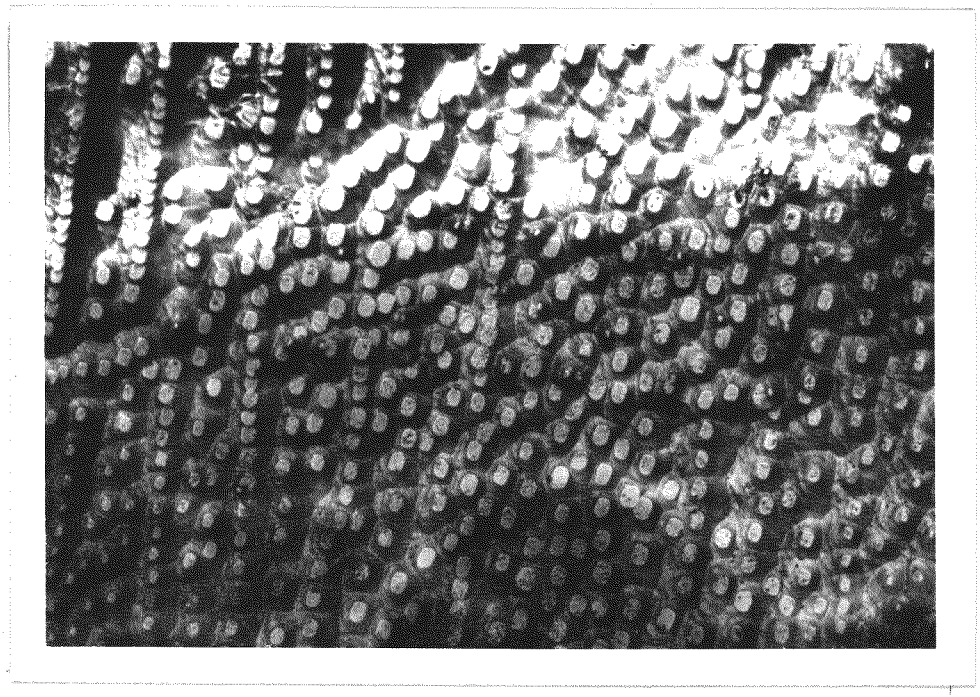


Figura I-21.- Superficie de polaridad -. Muestra DA. (x53)

1.7.4 CONCLUSIONES

1. las muestras estudiadas de LATGS presentan estructuras de dominios.

2. existe una asimetría a lo largo del eje ferroeléctrico que se traduce en la diferencia entre el extremo positivo y negativo del dominio.

3. el extremo negativo está formado por un empedrado tanto más irregular cuanto mayor es el contenido de alanina de la muestra.

4. el extremo positivo es una superficie lisa y va recorrida de alineaciones de pequeños dominios elípticos en dirección casi paralela al eje c.

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

Las medidas que hemos realizado han sido de calor especifico, conductividad térmica, coeficiente piroeléctrico, constante dieléctrica , tangente de pérdidas,campo Bias,campo coercitivo y polarización y finalmente coeficiente de dilatación. Para las medidas de calor especifico , conductividad térmica y coeficiente piroeléctrico el montaje experimental es el mismo. Las medidas eléctricas y del coeficiente de dilatación tienen montajes experimentales distintos por haberse realizado en otros laboratorios.

En primer lugar vamos a describir el montaje y el método de las medidas calorimétricas.

II.1 MEDIDAS CALORIMETRICAS

En las figura II-1 se representa el esquema del sistema experimental. Para su descripción lo consideramos constituido de las siguientes unidades: calorímetro,sistema de regulación de la temperatura y sistema de medida.

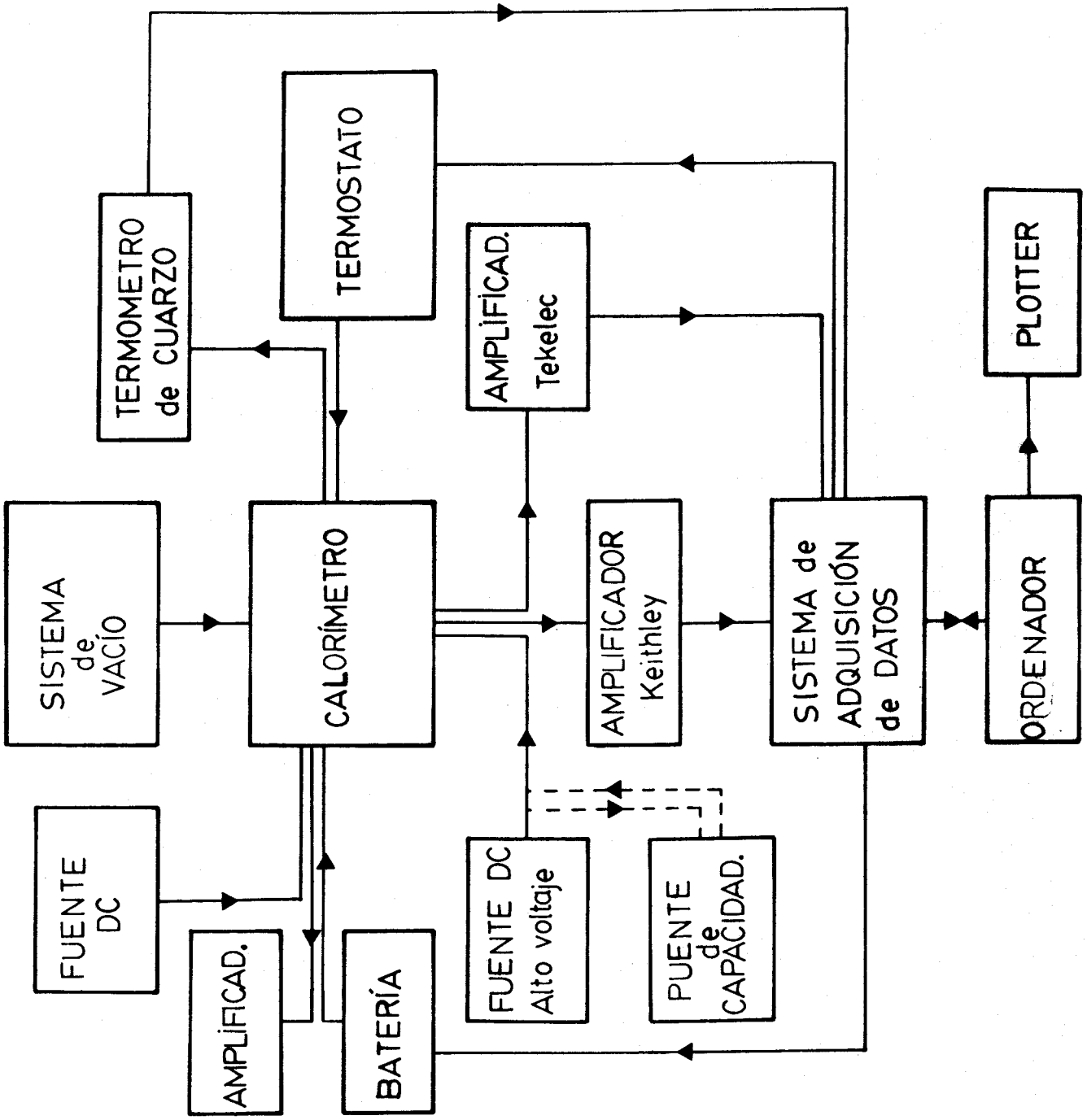


Figura II-1.- Esquema del montaje experimental. Medidas calorimétricas.

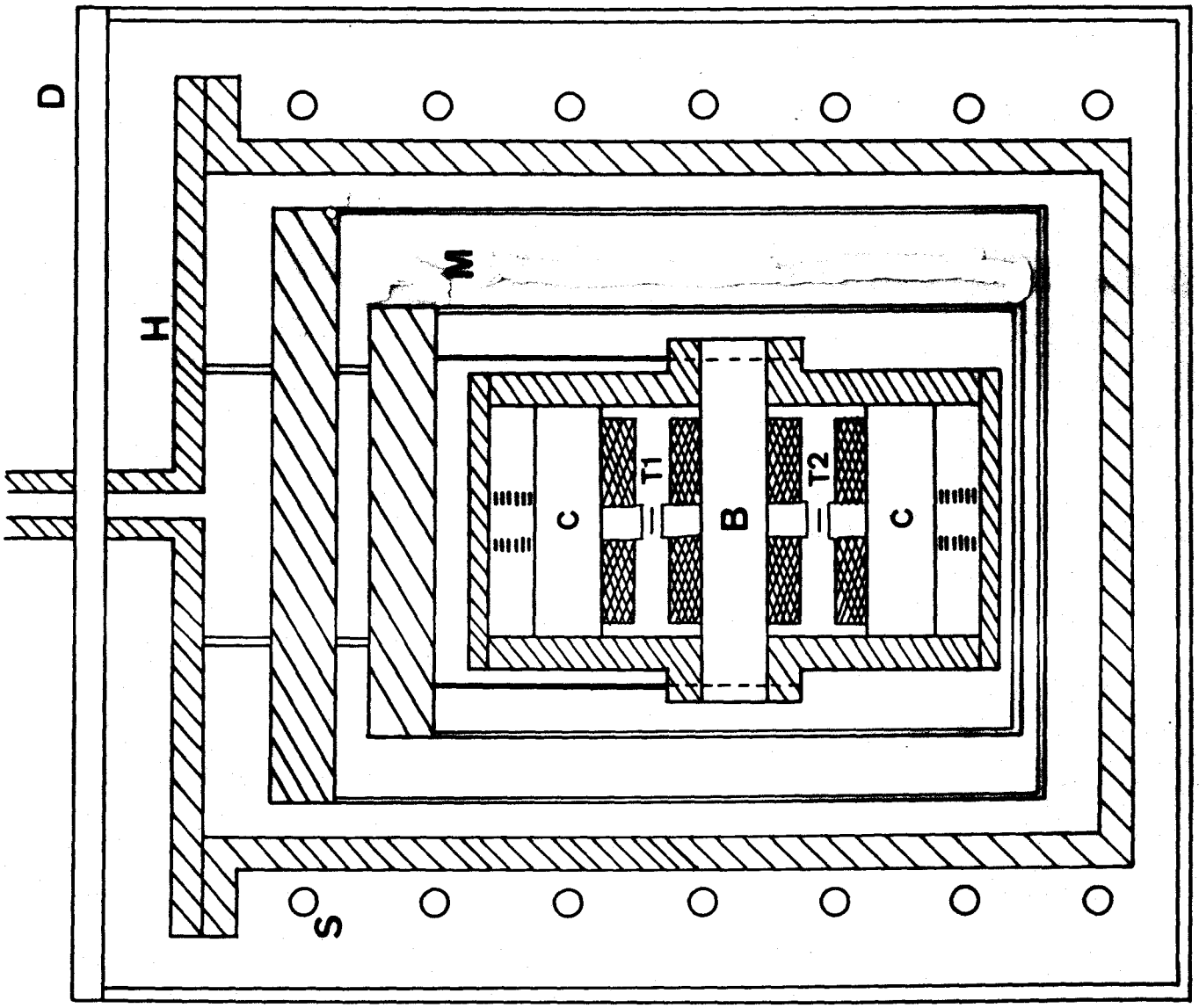


Figura II-2.-

Calorímetro. D) Vaso Dewar. H) Recipiente hermético.
B) Bloque calorimétrico. S) Serpentín de cobre.
C) Cilíndro móvil. T1,T2) Termopilas.

II.1.1 Calorímetro

El calorímetro ha sido diseñado y construido en el Departamento para el estudio de las propiedades térmicas y eléctricas de monocristales, (Del Cerro,1987).Para su descripción lo consideramos constituido de:

a) Termopilas.
b) Bloque calorimétrico.
c) Recipiente calorimétrico.
d) Conexiones eléctricas.

En la figura II-2 se puede observar un esquema del calorímetro.

II.1.1.1 Termopilas -

El elemento principal del calorímetro lo forman 4 fluxímetros, cada uno de ellos está constituido por 48 termopares de cromel-constantán conectados en serie y formando una estrella. Los hilos son de 15 mm de longitud y 0.25 mm de diámetro. Una porción de cada termopar y su correspondiente soldadura externa van insertadas en un cilindro de aluminio anodizado de modo que la longitud efectiva del termopar es de 7 mm.El buen contacto térmico entre el bloque calorimétrico y el cilindro aseguran la constancia de la temperatura en las soldaduras externas. Con las dimensiones anteriores se consigue una sensibilidad de .15 V/W y

un tiempo de relajación de 25s lo que representa una sensibilidad tres veces superior y un tiempo de relajación tres veces inferior a los del calorímetro primitivo (Ramos,1980).

Las soldaduras situadas en el centro van adosadas a una lámina de plata de 12mm de diámetro que lleva una resistencia de pequeña capacidad térmica por su parte exterior y en contacto con las soldaduras internas de los termopares. Sobre la lámina y aisladas de ella por una fina capa de Mylar se encuentra uno de los electrodos, tambien de plata.La termopila está formada por dos piezas como la descrita anteriormente montadas en oposición y de tal forma que se puede medir la f.e.m. de cada fluxímetro separadamente.En la figura II-3 se observa la disposición de las termopilas.

El montaje en oposición minimiza las fluctuaciones térmicas del bloque y se consigue un zero experimental muy estable.La muestra va colocada entre las dos láminas y el contacto térmico se mejora con un poco de pasta conductora Sidevan. Una de las partes que forman la termopila va fijada a la parte central de un bloque de aluminio y la otra a un cilindro móvil,(C,en la figura II-2). Este cilindro está en buen contacto térmico con el bloque calorimétrico y ejerce una presión constante sobre la muestra ($1kg/cm^2$).

El calorímetro consta de dos termopilas lo que posibilita estudiar dos muestras al mismo tiempo, si bien sólo una de ellas posee salida para los electrodos.

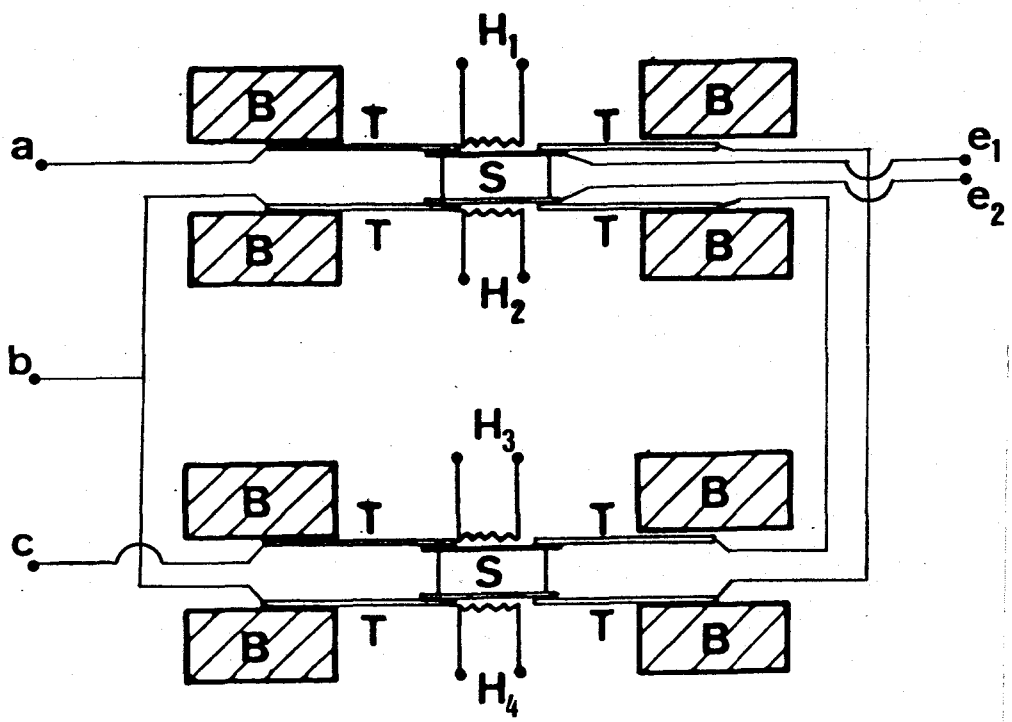


Figura II-3.- Termopilas.
H) Resistencias de calefaccción.
e1,e2) Electrodos. S) Muestra. T) Termopares.

II.1.1.2 Bloque Calorimétrico -

Está formado por un cilindro fijo y dos móviles de duro-aluminio en los que van colocadas las termopilas.LLevan una abertura lateral que permite la introducción de las muestras.El contacto térmico entre los cilindros móviles y el recipiente calorimétrico se mejora con la presencia de una fibra flexible de cobre.

La cabeza de un termómetro de cuarzo y un termómetro de resistencia de platino van colocados en el centro del bloque.

II.1.1.3 Recipiente Calorimétrico -

El sistema anterior va colocado dentro de un sistema multicapas cilíndrico. Cada uno de ellos lleva una resistencia que permite modificar la temperatura del calorimetro rápidamente.Un conjunto de termopares entre el bloque y las diversas pantallas permite controlar los gradientes de temperatura entre las diversas partes.

Todo este conjunto va a su vez dentro de un recipiente hermético de acero inoxidable en el que se hace alto vacio (del orden de 10^{-5} mbares).

II.1.1.4 Conexiones Eléctricas -

Un conjunto de 13 cables de cobre de 0.1 mm de diámetro conectan el interior del calorimetro con el exterior.Las salidas corresponden a:

3 a las termopilas
2 a los electrodos
4 a las resistencias de disipación
4 al termómetro de platino

Además están la salida del termómetro de cuarzo ,las salidas de las resistencias del multicapa y los termopares entre ellos.

Para evitar que las perturbaciones térmicas externas afecten a las termopilas los cables están en buen contacto térmico sucesivamente con el recipiente hermético, el sistema multicapa y el bloque calorimétrico.

II.1.2 Sistema De Regulación De La Temperatura

El recipiente hermético de acero inoxidable va rodeado de un serpentín de cobre y colocado dentro de un vaso Dewar de 22cm de diámetro y 50 cm de altura lleno de agua.

La regulación de la temperatura se consigue haciendo circular por el serpentín agua termostatada procedente de un termostato Colora N-83.Además al termómetro de contacto se le acopla un motor que va conectado através del sistema de adquisición de datos lo que permite una regulación automática de la velocidad de variación de la temperatura.

La gran capacidad térmica del conjunto y el alto vacio que existe en el interior del calorímetro amortiguan las fluctuaciones térmicas externas de manera que las posibles fluctuaciones de la temperatura no se detectan con el termómetro de cuarzo (10^{-4} K). Cuando se requiere una modificación rápida de la temperatura o de su velocidad se disipa en los multicapas.

II.1.3 Sistema De Medida

Lo subdividiremos en tres partes:

a) bloque de entrada.

b) bloque de salida.

c) bloque de automatización.

II.1.3.1 Bloque De Entrada -

Está formado por los dispositivos de excitación de la muestra que son:

a) disipación térmica,que se realiza con una batería de gran capacidad y un juego de resistencias para seleccionar la intensidad.

a) tensión eléctrica que se aplica con una fuente estabilizada HP-6516A cuyo rango es 0-3000 V y 0-6 mA.

II.1.3.2 Bloque De Salida -

Lo forman los elementos de medida de la f.e.m. producida por las termopilas y el voltímetro HP-3456A que se utiliza para medir la diferencia de potencial entre los electrodos cuando no se aplica campo.

La medida de la f.e.m. se realiza con un amplificador analógico Tekelec TE921 y con un nanovoltímetro Keihtley 148 operando ambos en el rango de 1 mV.

II.1.3.3 Bloque De Automatización -

La toma de datos se realiza de modo automático con un sistema de adquisición de datos HP-3052A que está formado por un voltímetro digital HP-3455A,un generador de tiempos HP-59308A y un selector de canales HP-3495A.El sistema es gobernado por una calculadora HP-9825A.Una conexión IEEE entre la calculadora HP-9825A y un Multitech MPF-PC permite el paso de los datos al PC que de este modo son procesados,vía un plotter Roland DXY-800A, y almacenados en disketes sin necesidad de interrumpir las experiencias.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA - BIBLIOTECA - FACULTAD DE FISICA

II.1.4 METODO DE MEDIDA DE LA CALORIMETRIA DE FLUJO

Las técnicas de la calorimetria de flujo se vienen aplicando satisfactoriamente en nuestro Departamento desde hace tiempo al estudio de diversos problemas tanto en liquidos (problema de Benard- Rayleigh), metales (medidas del coeficientes Seebeck y Peltier,conductividad térmica), como en ferroeléctricos con y sin campo eléctrico aplicado (medidas de calor especifico,coeficientes piroeléctrico y electrocalorifico, conductividad térmica).

Una descripción sobre la construcción de fluximetros de precisión se debe a J.Jiménez (1984) y un desarrollo a nivel teórico a J.del Cerro (1987),aqui presentamos los puntos más importantes.

II.1.4.1 Teoria Del Método -

Debido al alto vacio que hay dentro del calorimetro podemos considerar que las pérdidas por convección son despreciables.Consideremos un medio lineal limitado por dos planos paralelos (X=X1,X=X2).Un estado del sistema viene caracterizado por una distribución de temperaturas $\theta(X,t)$ que es función de la posición y del tiempo.

Inicialmente se disipa una potencia W en el medio durante un tiempo u.El medio evoluciona hasta alcanzar el equilibrio en un tiempo $t1>u$.La transformada de Laplace se utiliza para resolver la ecuación de conducción del calor. Asi se obtiene el

calor que pasa através del plano X=Xl y X=X2 desde el instante inicial hasta tl:

$$Q1 = \int_0^{t_1} (\theta_1 - \theta_2)/R.dt + C\ (\Delta\theta_1/3 + \Delta\theta_2/6) - Q/2 \qquad [2.1]$$

$$Q2 = \int_0^{t_1} (\theta_1 - \theta_2)/R.dt - C\ (\Delta\theta_2/3 + \Delta\theta_1/6) + Q/2 \qquad [2.2]$$

C y R son la capacidad y resistencia térmica del medio.

$\Delta\theta_1$ e $\Delta\theta_2$ son respectivamente la variación de temperatura en los planos X=Xl y X=X2. Q es el calor disipado en el medio (=W.u).

II.1.4.2 Medida De Las Propiedades Térmicas -

Consideremos una muestra de capacidad térmica Cx y resistencia téermica Rx colocada entre dos fluximetros,como se indica en la figura II-4, constituidos cada uno por N termopares de poder termoeléctrico e.

Cuando una potencia se disipa en las resistencias , un flujo de calor pasa através del fluximetro y se establece una diferencia de temperatura entre los extremos que da lugar a una fuerza electromotriz E que se mide experimentalmente.

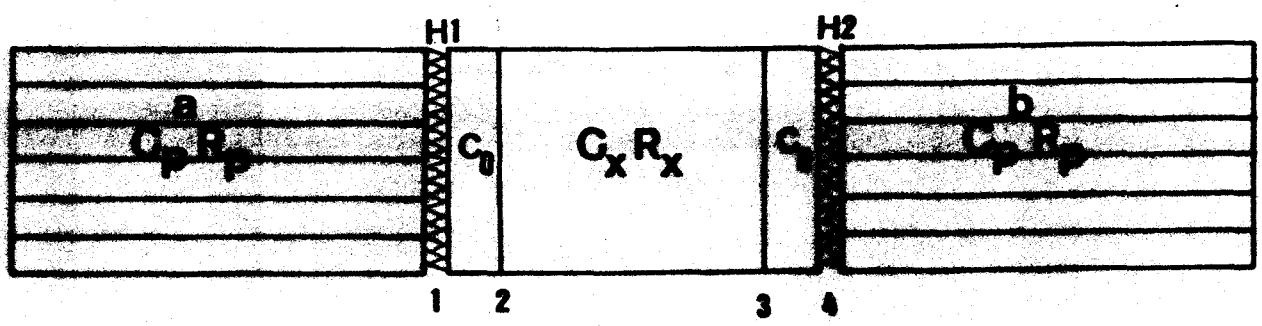


Figura II-4.- Fluxímetro lineal.
H1,H2) Resistencias.
Cp,Co,Cx) Capacidad térmica de cada medio.
1,2,3,4) Fronteras entre los diferentes medios.

Calor especifico

Para la medida del calor especifico se parte de un estado estacionario que se alcanza cuando se disipa un potencia constante en ambas resistencias. En el instante inicial se anula la potencia y se alcanza un estado estacionario final. Aplicando las ecuaciones [2.1] y [2.2] en las superficies limites de cada medio se demuestra que la capacidad térmica de la muestra viene dada por la siguiente expresión,(Del Cerro,1987):

$$C_X = [\,A-Ao\,]2.N.e/s \qquad [2.3]$$

En dónde:

$$A = \int_{o}^{t_1} (E(t)/Eo)dt$$

A representa la integral normalizada de la f.e.m. de ambos fluximetros, y Ao es el valor de A cuando el experimento se realiza sin muestra,con ambos fluximetros en contacto.

Eo es la f.e.m. inicial.

s=Eo/W es la sensibilidad del fluximetro

La expresión [2.3] nos permite conocer el calor especifico de la muestra calculando la integral de la f.e.m. normalizada (A) y la sensibilidad (s). Ao nos lo proporciona la calibración, N es el número de termopares (48) y e,el poder termoeléctrico, se encuentra tabulado para cada temperatura.A temperatura ambiente los valores típicos suelen ser: Ao=25 s, A=43 s, s=0.15 V/W.

Conductividad térmica

La medida de la conductividad térmica se realiza a partir del estado estacionario que se obtiene cuando se disipa una potencia constante en una de las dos resistencias,por ejemplo en la H1, de este modo se crea un gradiente térmico en la muestra. La f.e.m. inicial del fluximetro dónde no se está disipando se mide,le llamamos Eb(o). En el instante inicial se corta la potencia y se mide la f.e.m durante el tiempo t1 que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio térmico con el bloque.Sea:

$$S1 = \int_{o}^{t_1} [E(t)/Eb(o)].dt \qquad [2.4]$$

En el caso en que ambos fluximetros fueran idénticos no haría falta el volver a disipar en la otra resistencia y repetir el proceso. Sin embargo siempre hay una pequeña diferencia entre ellos que hace necesario el repetir el proceso disipando en la otra resistencia H2.Se vuelve a obtener una expresión equivalente a la 2.4.

$$S2 = \int_{o}^{t_1} [E(t)/Ea(o)].dt \qquad [2.5]$$

En ambos casos se aplica las ecuaciones [2.1] y [2.2] en la superficie límite entre los medios 1,2,3 y 4, se obtiene que la resistencia térmica de la muestra viene dada por la expresión:

$$R_X = [(S1+S2)/A-(So1+So2)/Ao].s/(2.N.e) \qquad [2.6]$$

Dónde So1 y So2 son los valores correspondientes de S1 y S2 cuando la experiencia se lleva a cabo sin muestra.

Coeficiente piroeléctrico

El método calorimétrico de la medida del coeficiente piroeléctrico se debe a S.Ramos (1980).La medida se realiza en las siguientes etapas:

A)Inicialmente la muestra se encuentra en estado de equilibrio térmico con el bloque calorimétrico a una temperatura T1 y sometida a un campo eléctrico externo E1.Instantáneamente se cambia el valor del campo a E2.Teniendo presente que el tiempo de

relajación térmico es mucho mayor que el eléctrico este proceso puede considerarse adiabático.La temperatura de la muestra cambia por efecto electrocalórico a un valor T2.

$$T2-T1 = \left(\partial T/\partial E\right)_S (E2-E1) \qquad [2.7]$$

B)Posteriormente el cristal vuelve a la temperatura inicial de equilibrio T1 intercambiando una cantidad de calor que es lo que se mide experimentalmente con la termopila.

$$Q = T1\left(\partial S/\partial T\right)_E (T1-T2) \qquad [2.8]$$

Usando las anteriores ecuaciones y las relaciones de Maxwell, el coeficiente piroeléctrico (p) es:

$$p = (\partial P/\partial T)_E = (1/V)(\partial S/\partial E)_T$$

$$= Q/[V.T.(E2-E1)] \qquad [2.9]$$

Donde P es la polarización y V el volumen de la muestra.

II.1.5 CALIBRACION DEL CALORIMETRO

El proceso de calibración tiene por objeto determinar Ao y So para las dos células de que consta el calorimetro. Para llevar a cabo dicha calibración pueden seguirse dos métodos, bien calculando el calor especifico de una sustancia conocida, bien calculando directamente Ao y So poniendo en contacto directo las dos láminas de plata centrales de las termopilas. Hemos seguido ambos procesos y el resultado no se modifica apreciablemente. El rango del calibrado va desde la temperatura ambiente hasta unos 60 °C.

Para la célula superior se tiene:

$$Ao = 30.275 + 0.0559xT \qquad (T \text{ en } °C,\ Ao \text{ en } s)$$

$$So1/Ao = 5.903 + 0.0052xT$$

Para la célula inferior:

$$Ao = 23.065 + 0.0301xT \qquad (T \text{ en } C,\ Ao \text{ en } s)$$

$$So2/Ao = 5.139 + 0.0059xT$$

El poder termoeléctrico de los termopares utilizados viene dado por:

$$e = 58.660 + 0.0889xT + 0.00003xTxT \quad (e \text{ en } V/K,\ T \text{ en } °C)$$

II.1.6 SECUENCIA DE TRABAJO

El proceso experimental de toma de datos viene gobernado por la calculadora atraves del sistema de adquisición de datos.La secuencia de trabajo es la siguiente:

a)El generador de tiempos se programa de modo que cada segundo se realizan 5 lecturas en el voltimetro.

b)Inicialmente durante 10 s se miden los valores de la f.e.m. de las termopilas, que se toma como cero del calorimetro.

c)durante 3s, tras conectar el corresponiente canal activador, se registra la resistencia del termómetro de platino para obtener la temperatura.

d)Durante 9 minutos se conectan las dos resistencias de calefacción cercanas a la muestra.Antes de desconectar se mide durante 7s la potencia disipada y los valores finales de la f.e.m.

e)Durante otros 9 minutos se registran los valores de la f.e.m de la termopila.Este es el proceso más importante porque se obtienen los valores que permiten calcular el area de la f.e.m. (A) que, como hemos visto, es proporcional al calor especifico.

f)Se miden los valores finales de la f.e.m que seran los nuevos ceros para la siguiente experiencia y se vuelve a repetir el proceso en la otra célula.

Cuando se incluye en el programa la medida de la conductividad térmica las resistencias de calefacción se van conectando una a una y se registra los valores de las dos areas de la f.e.m.

La secuencia de trabajo en las medidas del coeficiente piroeléctrico se realiza del modo siguiente:

La fuente de tensión se conecta a los electrodos de la célula superior. Una vez alcanzada la temperatura deseada,estas medidas se hacen de modo estático, se registra la línea de cero del calorímetro durante algunos segundos.Manualmente se cambia el valor de la tensión y se registra durante 15 minutos el valor de la f.e.m. de las termopilas.El proceso se repite para varias tensiones incrementando o disminuyendo el valor en 30V.

II.2 MEDIDAS DEL COEFICIENTE DE DILATACION

Las medidas del coeficiente de dilatación se realizan de un modo dinámico en un sistema Perkin-Elmer TMS-2. Sólo se ha medido la dilatación en la dirección del eje ferroeléctrico.

El sistema TMS-2 es un sistema analizador termomecánico que mide cambios de dimensiones en función de la temperatura.El sistema está compuesto por los siguientes elementos:

a)Analizador.
b)Programador de la temperatura.
c)Unidad de control.

La parte más importante del equipo es el analizador,ver la figura II-5, cuyo elemento principal lo forma un sensor (S) de cuarzo que hace contacto con la superficie de la muestra. Cuando al variar la temperatura se modifica la longitud del cristal el sensor sigue el movimiento de deformación. El sistema TMS-2 emplea un transformador lineal diferencial (LVDT) para convertir directamente el movimiento del sensor de cuarzo en señal eléctrica.Cualquier modificación de la posición del núcleo del LVDT (N) respecto al LVDT origina una señal eléctrica que se lleva a un milivoltímetro digital PLUKE 8860A.La temperatura de la muestra se mide con un termopar de cromel-alumel,sin embargo en nuestras experiencias el valor de la temperatura se obtuvo a partir del valor del ritmo de variación y de los valores iniciales y finales.La toma de datos se hace llevando la señal del milivoltímetro y del termopar a un sistema multicanal y de ahí el dato se almacena en el ordenador.El proceso de cambio de canales introducía un ruido que dificultaba la medida de la dilatación y fue por ello que optamos por medir la temperatura a partir del programador.

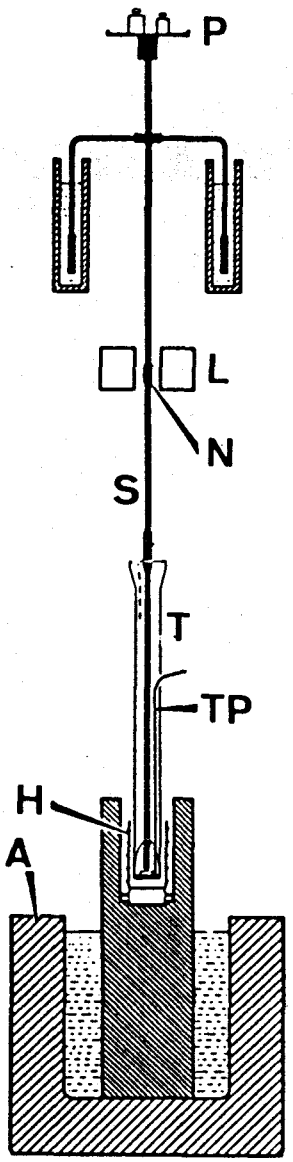


Figura II-5.-

Analizador TMS-2.
P) Plataforma de carga.
L) LVDT. N) Nucleo del LVDT.
S) Sensor de cuarzo.
T) Tubo receptor de cuarzo.
TP) Termopar.
H) Horno.
A) Aislante térmico.

El programdor de temperatura nos permite controlar las temperaturas inicial y final de medida así como el rítmo de calentamiento y enfriamiento.La velocidad de variación de la temperatura puede ir desde .3 K/minuto hasta 300 K/minuto, en nuestras medidas el valor más usual ha sido de 2 K/minuto calentando y enfriando.En este tipo de medidas los valores de la temperatura registrados están corridos

y por tanto el exacto valor debe obtenerse a partir de otro tipo de experiencias como puede ser las medidas de la constante dieléctrica. La toma de datos se hace automaticamente con un ordenador KATSON 1131-D. La sensibilidad del sistema es de .01mm escala completa con un registro de 10mV

II.3 MEDIDAS ELECTRICAS

Las medidas eléctricas realizadas son: constante dieléctrica y tangente de pérdidas ,ciclos de histéresis, campo Bias,campo coercitivo y polarización y por último el coeficiente piroeléctrico por el clásico método dinámico.

II.3.1 Constante Dieléctrica Y Tangente De Pérdidas

El sistema experimental de las medidas dieléctricas y del ciclo de histéresis se muestra en la figura II-6.

Para las medidas de la capacidad y del factor de pérdidas se ha usado un video-puente modelo 2100 de Electro Scientific Industries Inc. que permite obtener simultaneamente ambas magnitudes.

La célula de medida consiste en un cilindro de aluminio dónde va alojado un portamuestras en forma de pinza.Las muestras llevan electrodos de panes de. oro.El control de la temperatura se realiza introduciendo al conjunto anterior en un termostato.La medida de la temperatura de la muestra se hace con un termopar de cromel-constantán através de un multimetro digital Fluke modelo 8375A, cuya sensibilidad máxima corresponde al $1\mu V$ .La temperatura de referencia del termopar es la del hielo fundente.

La toma de datos,temperatura,capacidad y factor de pérdidas se realiza automáticamente mediante un ordenador IBM 4341.La frecuencia de medida utilizada es 1KHz (±0.01%).La precisión de este tipo de medidas es mejor que el 1%.

II.3.2 Ciclos De Histéresis.Campo Coercitivo,Bias Y Polarización

Tanto la célula de medida como el dispositivo experimental es el mismo utilizado para las medidas de la constante dieléctrica. Haciendo uso del circuito de Sawyer- Tower se analizan los ciclos de histéresis.Una señal triangular es suministrada por un generador de funciones HP-3310B y amplificada por un amplificador KEPCO BOP 100M.Se utiliza un osciloscopio Nicolet-Explorer que nos permite obtener tanto la polarización frente al tiempo como la polarización frente al campo polarizante.

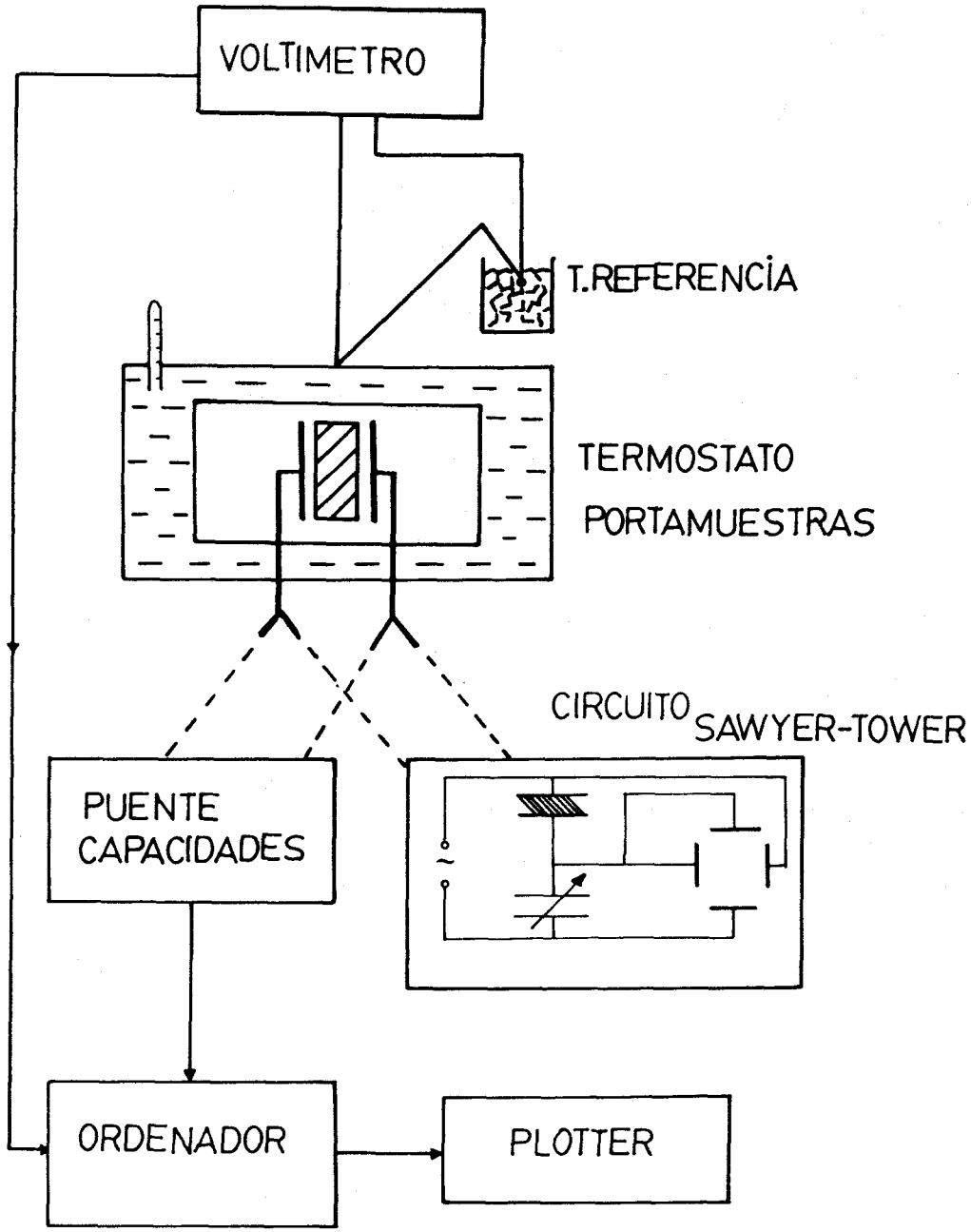


Figura II-6.-

Montaje experimental para las medidas eléctricas.

Este tipo de medidas es especialmente tedioso pues a partir de la curva de la polarización se determina el valor medio entre el valor máximo y mínimo, esto nos permite calcular los dos valores del campo que corresponden a P=0. En la figura I-8 habíamos representado el ciclo de histéresis para un ferroeléctrico con un campo interno. Conocido OA y OB, el campo coercitivo viene dado por (OB-OA)/2 y el campo Bias por (OA+OB)/2 .La toma de datos es manual.

II.3.3 Coeficiente Piroeléctrico.Método Dinámico

El coeficiente piroeléctrico se define como el cambio que experimenta la polarización del cristal al cambiar la temperatura.Esto se expresa de la siguiente manera:

$$p = dP/dT \qquad [2.10]$$

Teniendo presente que P=Q.S dónde Q es la carga desarrollada en la superficie del cristal y S la superficie, se tiene:

$$p = S.I.dT/dt \qquad [2.11]$$

La medida del coeficiente piroeléctrico dinámicamente se lleva a cabo midiendo la intensidad de corriente piroeléctrica que fluye en una resitencia puesta en serie con el cristal.La medida se realiza con un electrómetro Takeda Riken TR-8651, que es capaz de medir intensidades en el rango 0.3 - 10^{-14} A con una sensibilidad del 1% .El electrómetro es analógico pero proporciona una señal de salida de 1V a la escala completa,esta señal se lleva al sistema multicanal del sistema de adquisición de datos.El sistema experimental lo podemos ver en la figura II-7.

En este tipo de medidas es importante el obtener un valor de dT/dt constante, ya que la presencia de gradientes térmicos en la muestra origina una señal piroeléctrica que se añade al valor "verdadero".La disipación térmica en la célula se realiza através de las resistencias que van insertas entre la placa de latón y la placa de

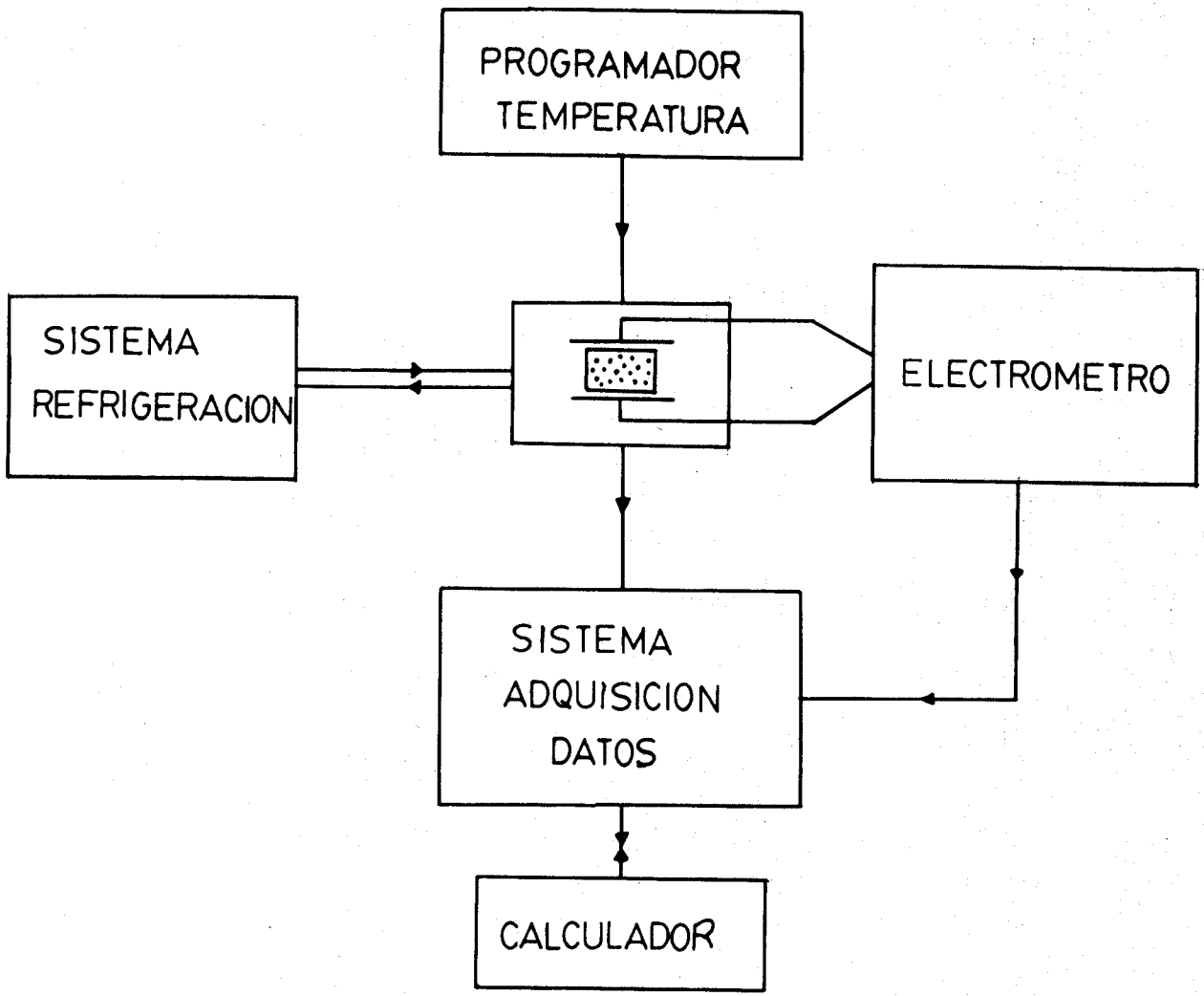


Figura II-7.- Montaje experimental para la medida del coeficiente piroeléctrico.

aislante.La potencia la suministra un programador universal de temperaturas Stanton Redcroft que permite trabajar con ritmos de +0.01°C/m hasta +10° C/m ,con una sensibilidad de +0.1° C.El programador suministra pulsos de corriente a la resistencia de carga.La frecuencia de estos pulsos depende de la temperatura del sistema y del ritmo programado. Para conseguir un buen ritmo de descenso de temperatura en los procesos de enfriamiento es necesario que alrededor del sistema haya un foco frio de manera que el programador vaya suministrando pulsos con menor frecuencia.Si la temperatura alrededor del sistema es alta el enfriamiento es espontáneo y el ritmo dT/dt no es constante.La refrigeración de la célula se hace con un frigatrón que funciona mediante el efecto Peltier.De este modo pueden conseguir temperaturas proximas a 0°C.

La célula de medida ,que ha sido construida para este fin,consiste en un bloque de aluminio que sostiene a dos placas de latón.A modo de sandwich, entre cada placa y una lámina de material aislante, se encuentra una resistencia de calefacción.En una hendidura practicada en cada placa va colocado el terminal de un termómetro de resistencia de platino.Los terminales de uno de ellos se lleva hasta el programador de temperatura y los del otro al sistema de adquisición de datos.La muestra queda colocada entre las dos placas. Los electrodos son de plata y están dispuestos en el centro .

En la figura II-8 se tiene el esquema de la célula de medida.

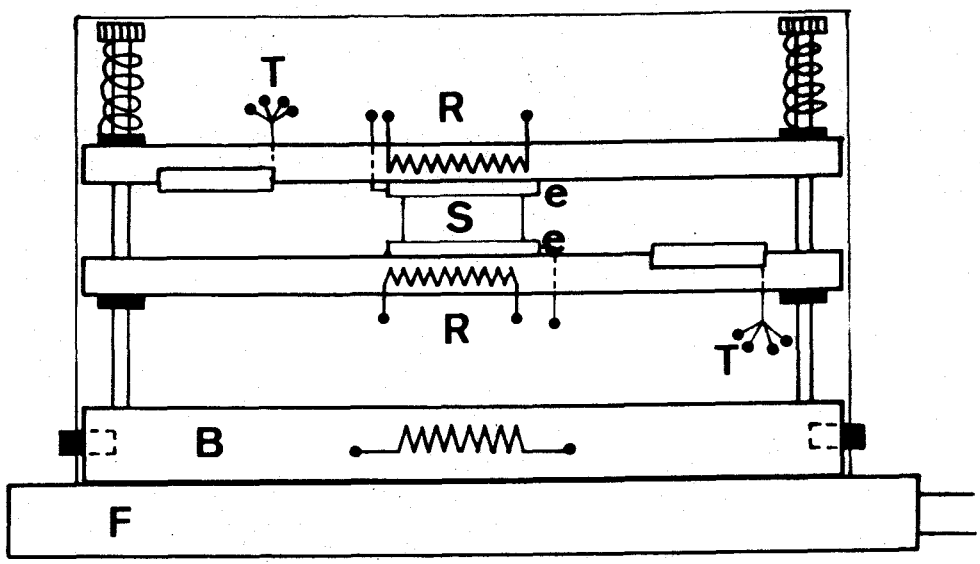


Figura II-8.-
Célula de medida del coeficiente piroeléctrico.
R) Resistencias de calefacción.
T) Termómetros de resistencia de Pt.
e) Electrodos. B) Bloque térmico.
F) Frigatrón.

RESULTADOS

RESULTADOS Y DISCUSION

En este último capítulo presentamos los resultados obtenidos en las medidas de los cristales de TGS dopados con alanina que fueron crecidos por el método descrito en el capítulo I. Los cristales analizados fueron crecidos en disoluciones con concentraciones de alanina del 6,7 y 10%

El estado termodinámico de un cristal ferroeléctrico viene caracterizado por el conjunto de variables elásticas,(tensión y deformación),eléctricas,(campo eléctrico y polarización) y térmicas,(temperatura y entropía). El estudio de las propiedades elásticas del cristal se realiza através de las medidas de la dilatación térmica,las propiedades eléctricas a partir de la constante dieléctrica , coeficiente piroeléctrico y polarización y el estudio de las propiedades térmicas a partir de las medidas del calor especifico. En la interpretación de los resultados experimentales encontraremos a veces que un mismo efecto se pone de manifiesto en distintos tipos de medidas. La interconexión que existe entre las propiedades elásticas,eléctricas y térmicas es una de las principales características de los cristales piezoeléctricos, de los que los ferroeléctricos son un subgrupo. Resulta muy instructivo para la visualización de los fenómenos que ocurren en estos cristales el esquema de Heckmann (Cady c.III,1946) que mostramos en el apéndice B.

La descripción de los resultados experimentales comienza con la dilatación térmica. A nivel fenomenológico la incorporación de la alanina es equivalente a un campo eléctrico aplicado externamente,(Keve,1972).Este campo interno se debe a las deformaciones que provoca la alanina en la red del TGS y como veremos tiene un origen elástico,(Novik,1985).La distribución no uniforme de la alanina en el cristal se traduce en tensiones no uniformes en el cristal que dan un cáracter difuso a la transición,(Strukov,1980). El estado mecánico del cristal es por lo tanto determinante de las propiedades macroscópicas del cristal.

Una de las características que encontramos en el capítulo I sobre los cristales estudiados es que el campo interno es menor que el campo coercitivo. En estos casos el valor del campo interno depende de factores externos diversos ,como por ejemplo del valor del campo utilizado para medirlo,(Tsedrik,1976). Jaśkiewicz,(1980),ha demostrado que la carga eléctrica que se produce en las fronteras entre los dominios es la responsable del campo interno que aparece en el TGS y puede modificar el valor del campo coercitivo. Los dominios ferroeléctricos,su evolución e interacción con las imperfecciones del cristal es otro de los factores que condicionan la estabilidad de las propiedades del cristal,(Khasinevich,1983). Las medidas de la constante dieléctrica,polarización y del coeficiente piroeléctrico nos proporcionarán información sobre la evolución de los dominios en el cristal.

Las medidas más importantes que presentamos se refieren al calor específico y coeficiente piroeléctrico obtenido calorimetricamente.

La estabilidad de las propiedades físicas del cristal viene determinada por el campo interno. A partir de la curva del calor específico se puede obtener el valor del campo que actúa sobre el cristal (Strukov,1980),(Del Cerro,1985).

La versatilidad del sistema experimental de las medidas calorimétricas,control del ritmo de modificación de la temperatura y aplicación de campo eléctrico, nos permite obtener el calor específico bajo diversas condiciones de medida, lo que a su vez sirve para conocer como influyen en el campo interno los factores externos.

Comenzamos con los resultados de las medidas del coeficiente de dilatación.

DILATACION TERMICA

III.1 INTRODUCCION

El comportamiento de la deformación (S) de un ferroeléctrico libre de tensiones viene dado por:

$$S = \alpha.\theta + Q.D^2 \qquad [3.1]$$

En donde α es el coeficiente de dilatación térmica, θ es la temperatura, Q el coeficiente de electrostricción y $\vec{D}$ el vector desplazamiento. Si las medidas se hacen sin campo externo aplicado $\vec{D}$ se reemplaza por la polarización.

La figura III-1 representa una curva típica de la deformación para un cristal ferroeléctrico en las proximidades de la transición, la curva de trazo continuo corresponde a un comportamiento clásico lineal.

La ancha curva de trazos discontinuos se produce cuando existen campos internos en el cristal ó cuando existe una distribución de temperaturas críticas (B.A.Strukov,1982).La curva de puntos presenta una curvatura en contradicción con las singularidades logarítmicas previstas para el coeficiente de dilatación y corresponde a una desaparición de las tensiones mecánicas internas en el cristal (K.H.Ehses,1984).

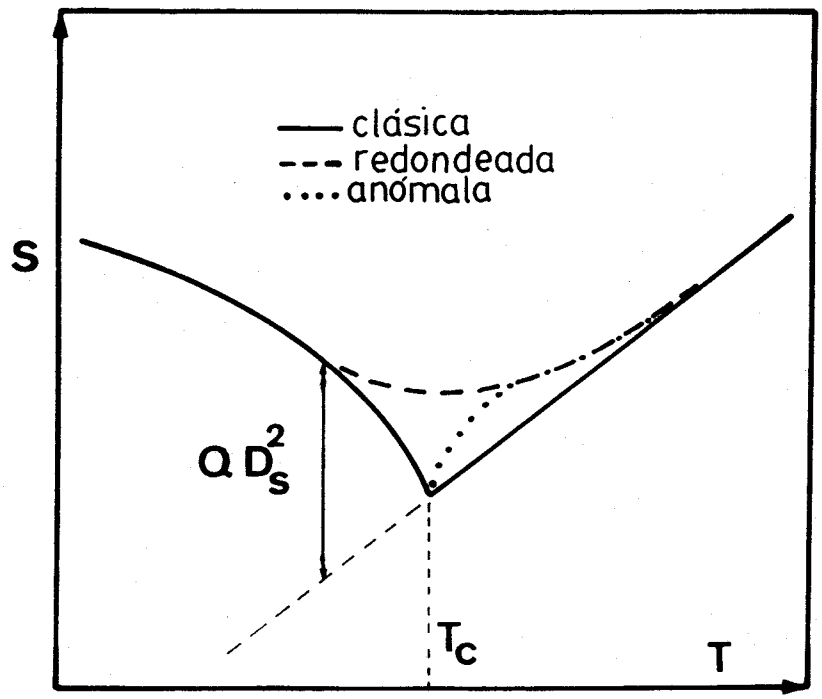


Figura III-1.-Comportamiento de la deformación en las proximidades de Tc.

En la fase paraeléctrica $\vec{D}=0$ (si $\vec{E}=0$) y $S=\alpha.\theta$ En la transicion se observa un salto discontinuo en el coeficiente de dilatación.El valor del salto viene dado por.

$$\Delta\alpha = -Q.(dD^2/d\theta)_{\theta_c} = Q.\beta.\gamma^{-1} \qquad [3.2]$$

En donde β y γ son los primeros coeficientes del desarrollo de la energía libre en términos de la polarización.

El coeficiente no lineal γ es muy sensible a los gradientes de campo, deformaciones y temperaturas presentes en el cristal y por tanto es una medida de la concentración de defectos en el cristal.El valor del salto depende inversamente de la concentración de defectos (K.H.Ehses,1976).

III.2 MEDIDAS DE LA DEFORMACION DE CRISTALES DE LATGS

Se han realizado medidas de la deformación de muestras de LATGS a lo largo del eje ferroeléctrico mediante un proceso dinámico calentando y enfriando a ritmos que van entre 1 y 10 K/minuto.Las dimensiones típicas de las muestras estudiadas es de $1cm^2$ de área y entre 2 y 4 mm de longitud del eje ferroeléctrico.

A partir de los datos de la deformación se han obtenido valores correspondientes del coeficiente de dilatación. El error en este tipo de medidas es del 5 %. Al ser el proceso de medida dinámico aparece un retraso térmico entre la temperatura de la muestra y la del detector de temperatura del sistema que depende la velocidad del proceso.Para ritmos de variación de temperatura entre 1 y 2 K/minuto el retraso es del orden de 0.5° C.Por esta razón las temperaturas medidas han de ser corregidas para que coincida la transición con la temperatura crítica obtenida mediante medidas de la constante dieléctrica. La línea base para determinar el coeficiente de dilatación normal se ha calculado desde 60° C hasta 70° C.Las curvas experimentales están formadas por lo general por unos 800 puntos en el rango 30° C - 70° C.

En las medidas de la deformación las muestras fueron analizadas en distintas condiciones:

-- En estado virgen.
-- Con electrodos cortocircuitados.
-- Tratadas térmicamente.
-- Polarizadas.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA - BIBLIOTECA - FACULTAD DE FISICA

En la tabla III-1 se resumen los valores de la velocidad de modificación de la temperatura en el proceso, el intervalo que denominamos crítico, el salto en el coeficiente de dilatación y α_0 es el valor extrapolado para Tc del coeficiente de dilatación normal.

En general los valores absolutos que se obtienen del salto son menores que los del TGS puro, 10($x10^{-5}$ K^{-1}.) Shibuya (1962), 19($x10^{-5}$ K^{-1}.) para Ehses (1978). Los valores del coeficiente de dilatación normal, en los procesos de enfriamiento, son del mismo orden que los del TGS, $4.5x10^{-5}$ K^{-1} (Deguchi, 1977), $4.6x10^{-5}$ K^{-1} (Ehses, 1977).

TABLA III-1

MUESTRA	(°C/m) dT/dt	(K) ΔT	($K^{-1}x10^{-5}$) $\Delta\alpha$	($K^{-1}x\ 10^{-5}$) α_o	tratamiento
DAV	-0.6	1.7	17.2	5.4	virgen
DAV	+0.5	2.0	18.0	5.4	"
DAV	-1.5	1.2	16.6	5.4	"
DAV	+5.7	4.0	15.4	5.5	"
DAV	+4.5	3.8	16.2	5.9	"
DAV	-1.4	2.1	19.7	6.9	"
DAVC	+5.0	2.3	16.0	7.0	virgen/cc.
DA	+2	3.2	6.0	2.6	cortocircuitada
DA	-2.3	1.3	7.5	4.1	"
DA	+9.5	6.3	5.2	2.6	"
DA	-2.9	2.0	6.0	3.7	"
DAP	+3.5	7.5	4.3	3.4	polarizada
DAP	-2.0	0.8	9.0	4.5	"
DAP	+3.8	2.1	6.4	2.8	"
DAP	-1.9	1.3	9.9	4.9	"
DAP	+8.7	7.6	5.1	2.9	"
DAP	-2.1	1.5	9.6	4.3	"
DAP	+8.0	6.0	5.6	2.7	"
DAP	-2.4	1.9	8.4	4.2	"
DB	+2.0	3.9	6.2	3.0	
DB	-2.0	2.0	7.7	3.8	
BBP	-1.0	1.4	10.5	3.3	polarizada
BBP	-2.6	2.1	7.5	2.5	"
BBP	+3.9	2.4	6.6	2.7	"
BBP	-2.3	1.5	8.7	3.1	"
B6	+2.0	2.8	5.2	3.0	
B6	-2.0	2.0	3.3	3.2	
CP	+5.4	8.0	4.3	3.1	polarizada
CP	-2.3	3.4	7.0	4.4	"
CP	+3.7	3.0	6.4	2.8	"
CP	-1.8	1.8	8.5	4.0	"
P	+1.0	2.6	6.1	4.0	
PP	-0.4	2.0	7.4	4.4	polarizada
PP	+2.0	2.3	6.6	3.7	"
PP	-2.0	1.1	10.0	6.0	"
PV	+2.0	1.7	15.7	5.1	
PV	-1.6	0.6	19.0	6.6	

III.2.1 MUESTRAS EN ESTADO VIRGEN

Las medidas originales de la deformación de muestras que habían permanecido largo tiempo (meses) en la fase paraeléctrica mostraron un valor del salto mucho mayor que ningún otro y con una curvatura de la deformación ,algunos grados por encima del punto de Curie,en contradicción con cualquier anomalía de tipo logarítmica.(Curva de puntos en la figura III-1). En la figura III-2 se **representa la deformacion enfriando y calentando.La curva del coeficiente de dilatación corresponde al enfriamiento.**

Este tipo de comportamiento se ha observado en un rango de sólo unas décimas de grado en la dilatación del TGS por Shibuya (1962) y por Ehses (1984) en muestras de muy buena calidad.El origen de este comportamiento no está suficientemente claro.

Ehses asocia este comportamiento a un proceso de desaparición de las tensiones mecánicas dentro del cristal como consecuencia de interacciones de los defectos presentes en el cristal con fluctuaciones de la polarización.

Manteniendo a las muestras durante varias horas a 75° C no se elimina el pico de la zona paraeléctrica.Se logra un pequeño redondeamiento y casi desaparición cuando tras colocarle panes de oro y cortocircuitarlos. El cortocircuitar a la muestra es con objeto de asegurar que se eliminan los efectos debido al campo de despolarización (K.Deguchi,1977) pero tambien puede ocurrir que los electrodos no cubran completamente la superficie y esto hace que el cristal esté parcialmente "atrapado" (Drougard,1955).

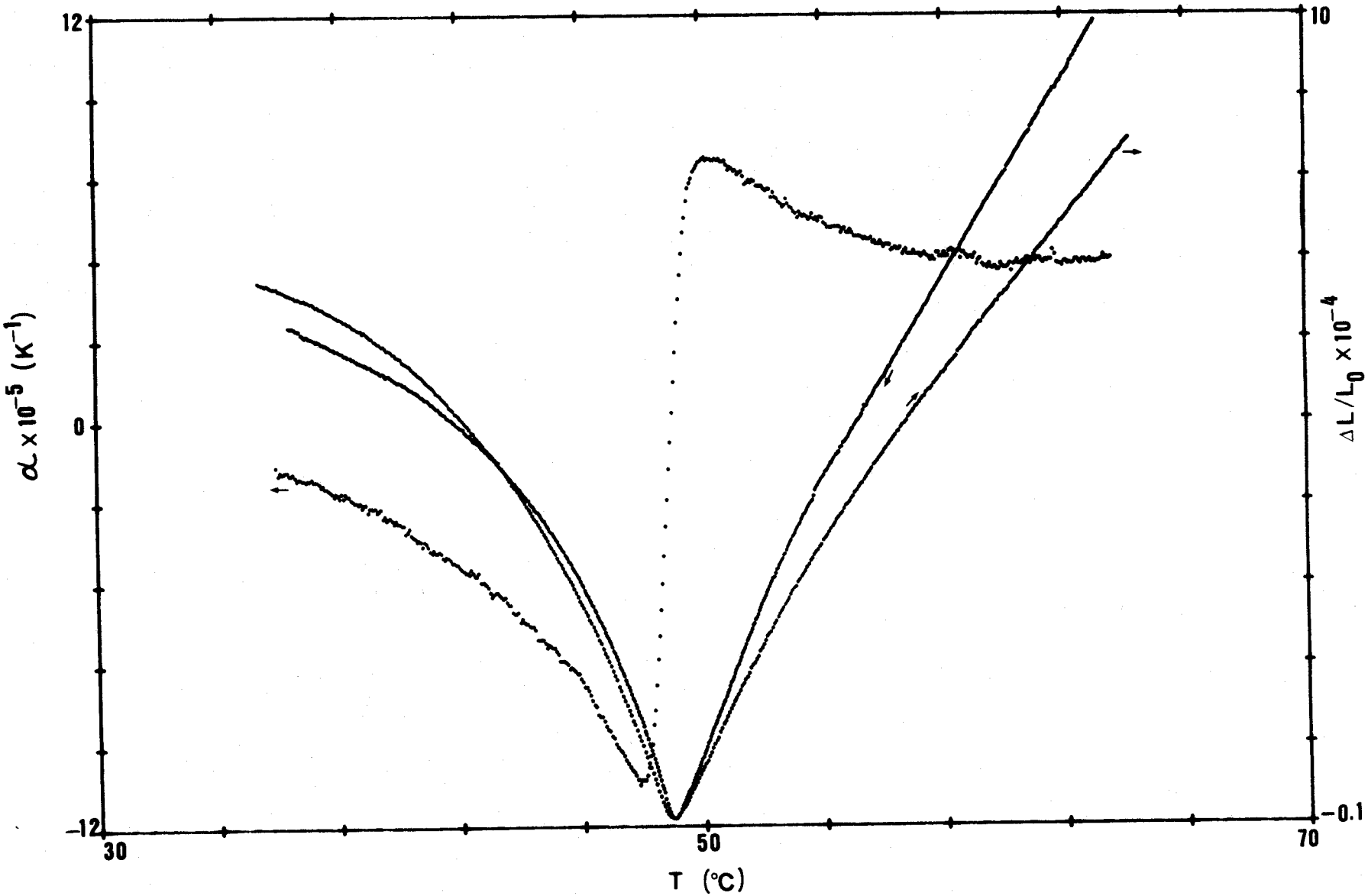


Figura III-2.-Deformación y coeficiente de dilatación en muestra virgen.(PV).

Cuando se realizan diversos procesos de enfriamiento y calentamiento con electrodos de panes de oro cortocircuitados el comportamiento de la deformación deja de presentar los picos inicales en la zona paraeléctrica. Esto nos hace pensar que ese efecto pudiera estar relacionado con la presencia de cargas espaciales dentro del cristal.En un cristal polar , en particular cuando permanece durante un largo periodo de tiempo en el estado polar,aparecen cargas espaciales,(Chynoweth,1960). Esta carga parece ser la responsable de la señal piroeléctrica residual que se observa en la zona paraeléctrica.A medida que el cristal es "rejuvenecido" mediante ciclos térmicos va desapareciendo.

III.2.2 TRATAMIENTO TERMICO

El comportamiento de la deformación y la dilatación de todas las muestras analizadas ,salvo las que llevaban mucho tiempo en la zona paraléctrica,es cualitativamente el mismo.A medida que la temperatura aumenta desde la zona ferroeléctrica,el cristal se contrae en la dirección del eje ferroeléctrico de manera muy acusada hasta llegar a la transición donde comienza a dilatarse,lo que corresponde a un salto en el coeficiente de dilatación.En la zona paraeléctrica y alejados de la **transicion α tiende hacia un comportamiento que depende de manera suave de la temperatura.El intervalo entre el minimo de α y el comienzo del comportamiento lineal en la zona paraelectrica es muy ancho en los calentamientos y mas estrecho en los enfriamientos**(en las figuras III-3 y III-4 se indica el intervalo entre los puntos a y b).En las curvas de calentamiento y una vez se ha pasado de la "zona critica" el coeficiente de dilatación se comporta linealmente. En las curvas de enfriamiento existe un intervalo de temperaturas (b-c en la figura III-3)en que crece de manera rápida hasta alcanzar la línea de base.La mayor dispersión que se observa en la zona ferroeléctrica enfriando se debe a las variaciones del ritmo de descenso de la temperatura a medida que nos acercamos a la temperatura ambiente.

En los procesos de calentamiento la dilatación presenta una región de transición muy ancha y que depende de la velocidad de calentamiento por el contrario en los procesos de enfriamiento la región crítica es muy picuda y depende poco de la velocidad de enfriamiento ó al menos en el rango de las velocidades utilizadas.

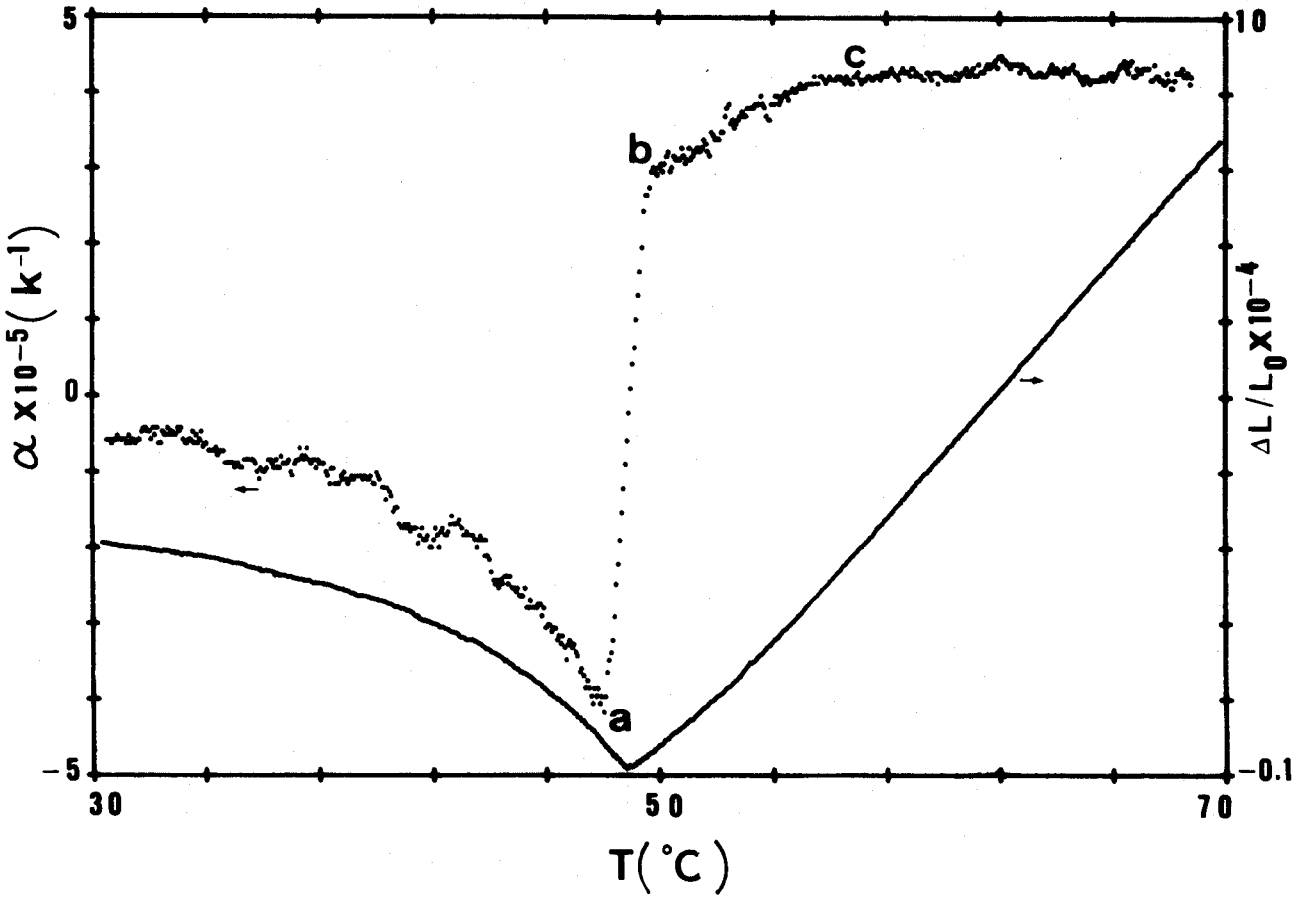


Figura III-3.-Deformación y coeficiente de dilatación enfriando (DA).

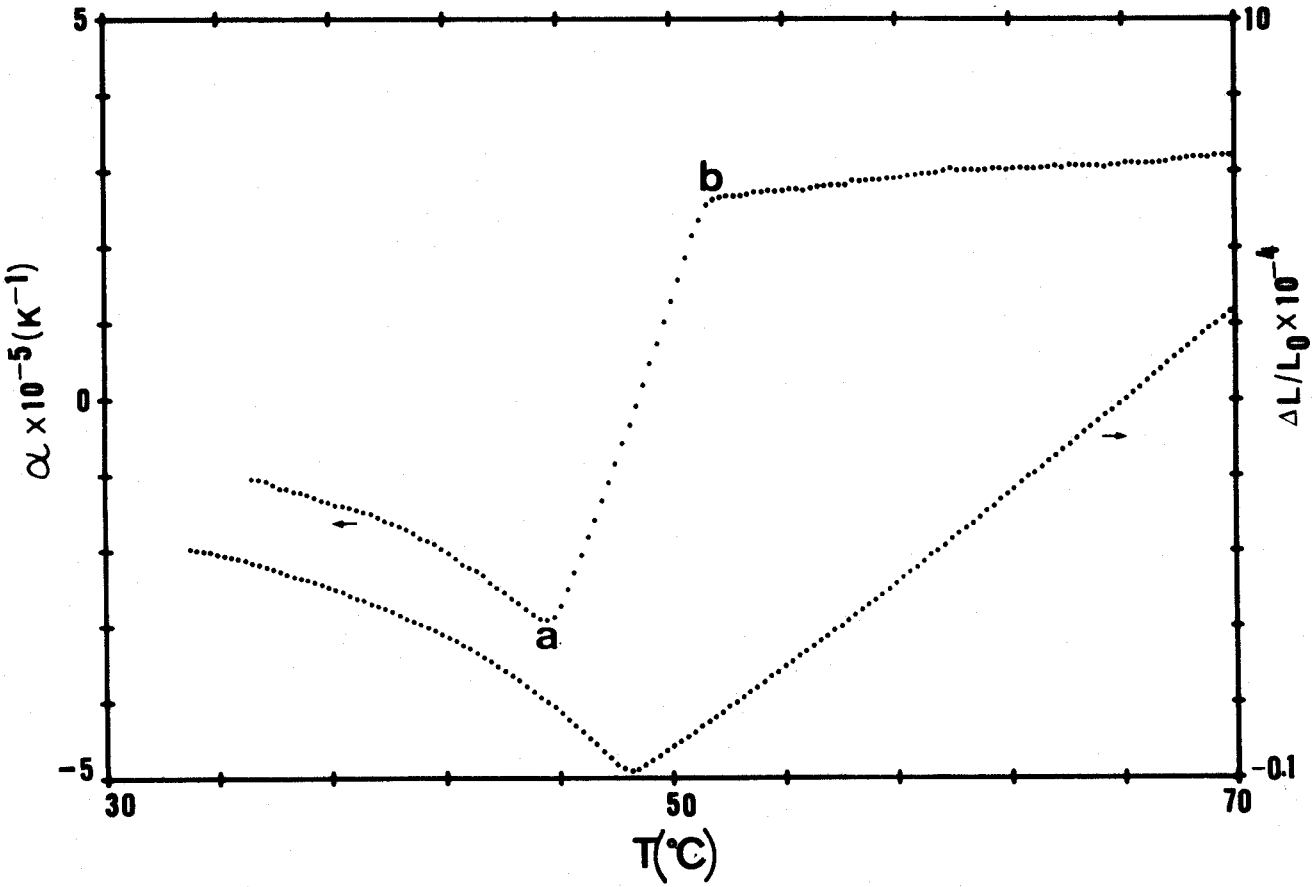


Figura III-4.-Deformación y coeficiente de dilatación calentando (DA).

Cuando la velocidad de calentamiento es muy alta existe un retraso térmico entre las superficie y el interior del cristal.Esto da lugar a una distribución de temperaturas y la transición se alcanzará de manera escalonada por las diversas zonas y se tiene una curva achatada.

No obstante de la dependencia del ΔT con la velocidad de calentamiento la curva de la dilatación sigue siendo más achatada que la correspondiente a un enfriamiento a la misma velocidad.El redondeamiento de la dilatación en la transición puede deberse tambien a la presencia de campos internos en el cristal.Medidas realizadas por Gillespie (1974) en TGS con campo eléctrico aplicado muestran que a medida que la intensidad del campo aumenta el comportamiento del coeficiente de dilatación es más suave. Por tanto el campo interno que actúa en el cristal en el proceso de enfriamiento es menor que el correspondiente al calentamiento.Esta misma conclusión se obtiene del valor del salto del coeficiente de dilatación.

El salto del coeficiente de dilatación en la transición viene dado por la expresión [3.2].El coeficiente de electrostricción - Q - y β no dependen ,al menos acusadamente ,de la temperatura y por tanto las variaciones de $\Delta\alpha$ deben reflejar las variaciones del coeficiente no lineal γ . $\Delta\alpha$ refleja la presencia de campos internos en el cristal a través de su dependencia con γ (Levanyuk, 1979;Schmitt,1980).Este campo interno puede tener su origen en los defectos presentes en la red,de aquí que el valor del salto sea una medida cualitativa de la calidad de las muestras.

En los procesos de enfriamiento el salto es mayor que en los correspondientes a calentamientos lo que se corresponde con un menor valor del coeficiente γ. En los procesos de calentamiento el valor del salto suele ser prácticamente el mismo mientras que en el enfriamiento se encuentran variaciones que exceden al error experimental.

III.2.3 MUESTRAS POLARIZADAS

Las experiencias realizadas con muestras a las que previamente se polarizó con campos del orden de 1Kv/cm en dirección del campo Bias presentaron el mismo comportamiento con el tratamiento térmico que las muestras sin polarización previa,salvo una disminución del salto a medida que se realizaron ciclos térmicos en las muestras de menor contenido de alanina y que se discute más abajo. Se siguen obteniendo anchos ΔT y pequeños saltos subiendo mientras que enfriando son más estrechos y mayores saltos.Las curvas que se obtienen calentando son repetitivas e idénticas a las obtenidas previamente. En la figura III-5 se representan los valores del coeficiente de dilatación para una misma muestra calentando pero con distinto tratamiento polarizada y cortocircuitada.

En las muestras de menor campo interno y por tanto las de menor unipolaridad aparece un efecto de disminución de los valores del salto de la dilatación a medida que se realizaron ciclos térmicos de enfriamiento y calentamiento lo que se debe a un efecto de despolarización de la muestra.
Las figuras III-6 y -7 muestran para varios procesos de enfriamiento la deformación y la dilatación de una muestra polarizada,se muestra tambien la de la misma muestra cortocircuitada. La despolarización de la muestra provoca modificaciones en la estructura de dominios en el sentido de que o bien van apareciendo dominios orientados antiparalelamente o que cada vez los dominios son más pequeños.De cualquier forma a medida que el cristal se despolariza el valor del salto es menor y los valores del coeficiente normal disminuyen, el cristal presenta cada vez más dificultad a la deformación. El efecto observado puede deberse a un efecto de anclado de los dominios (domain clamping effect) que se opone a la deformación (Mitsui,1976).

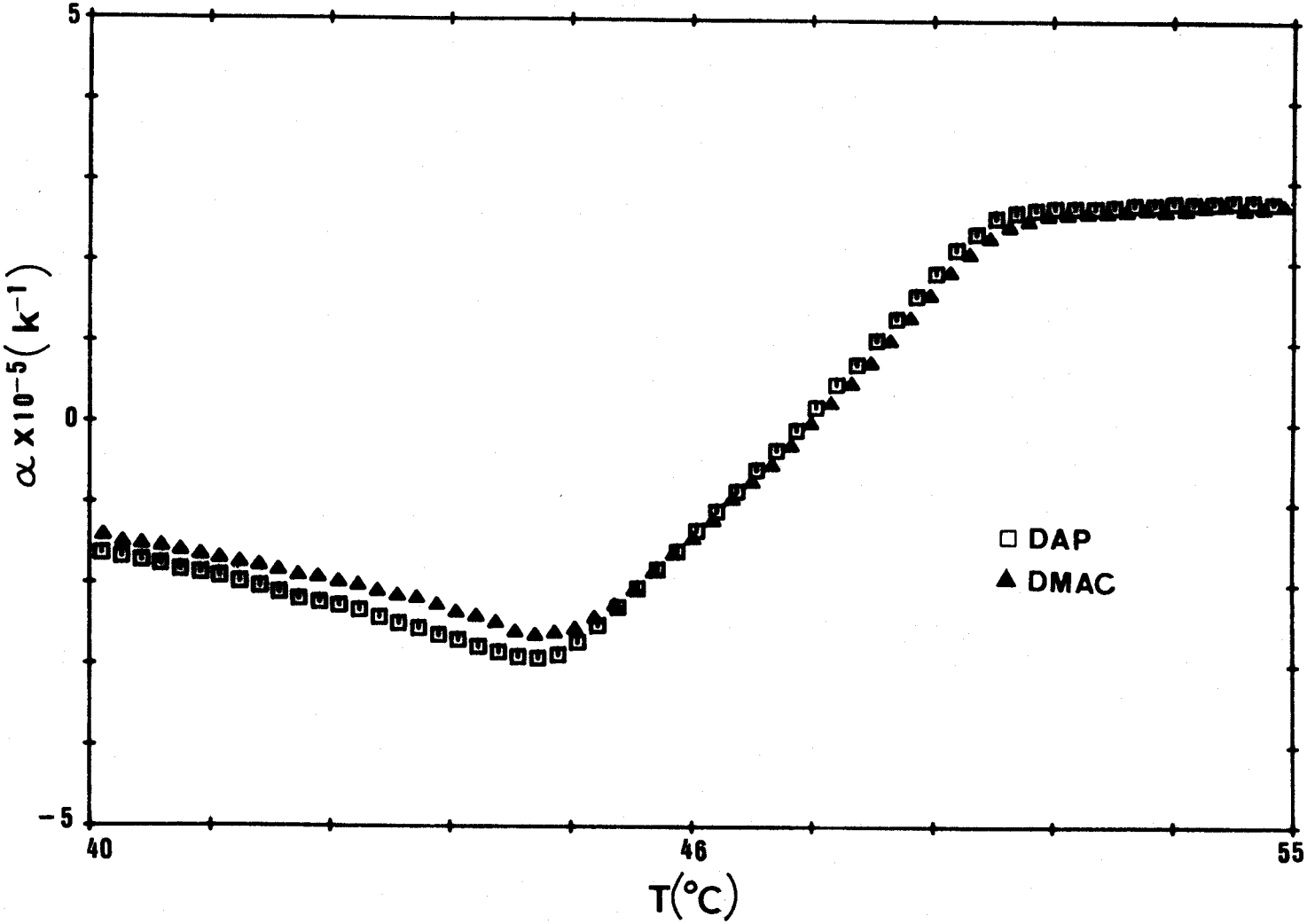


Figura III-5.-Coeficiente de dilatación calentando para dos tratamientos.Muestra DA.

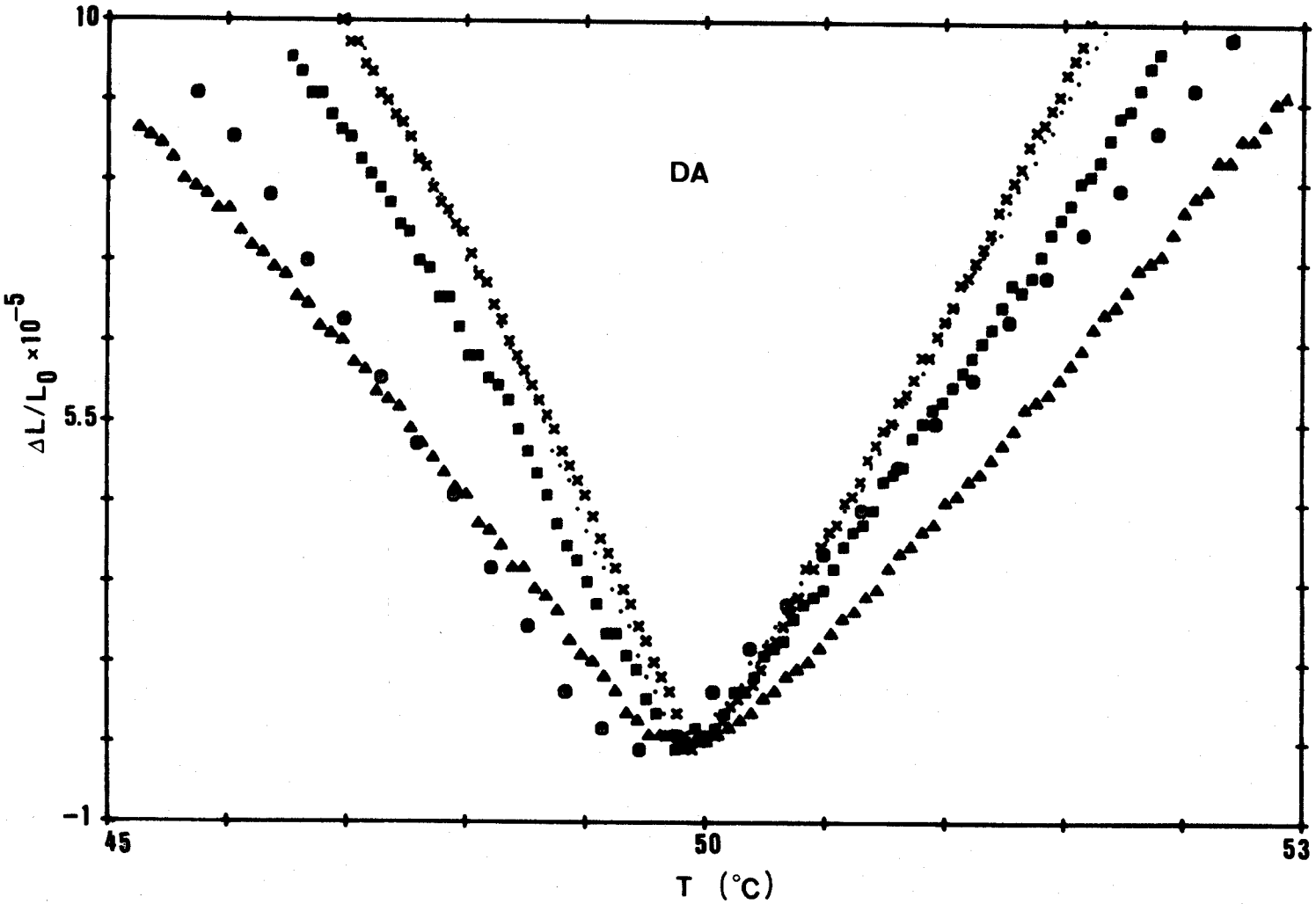


Figura III-6.-Curva de la deformación para diversos tratamientos.
x,●,■) 2, 3 y 4 enfriamiento. ⊙) Calentando. ▲) Enfriando cortocircuitada

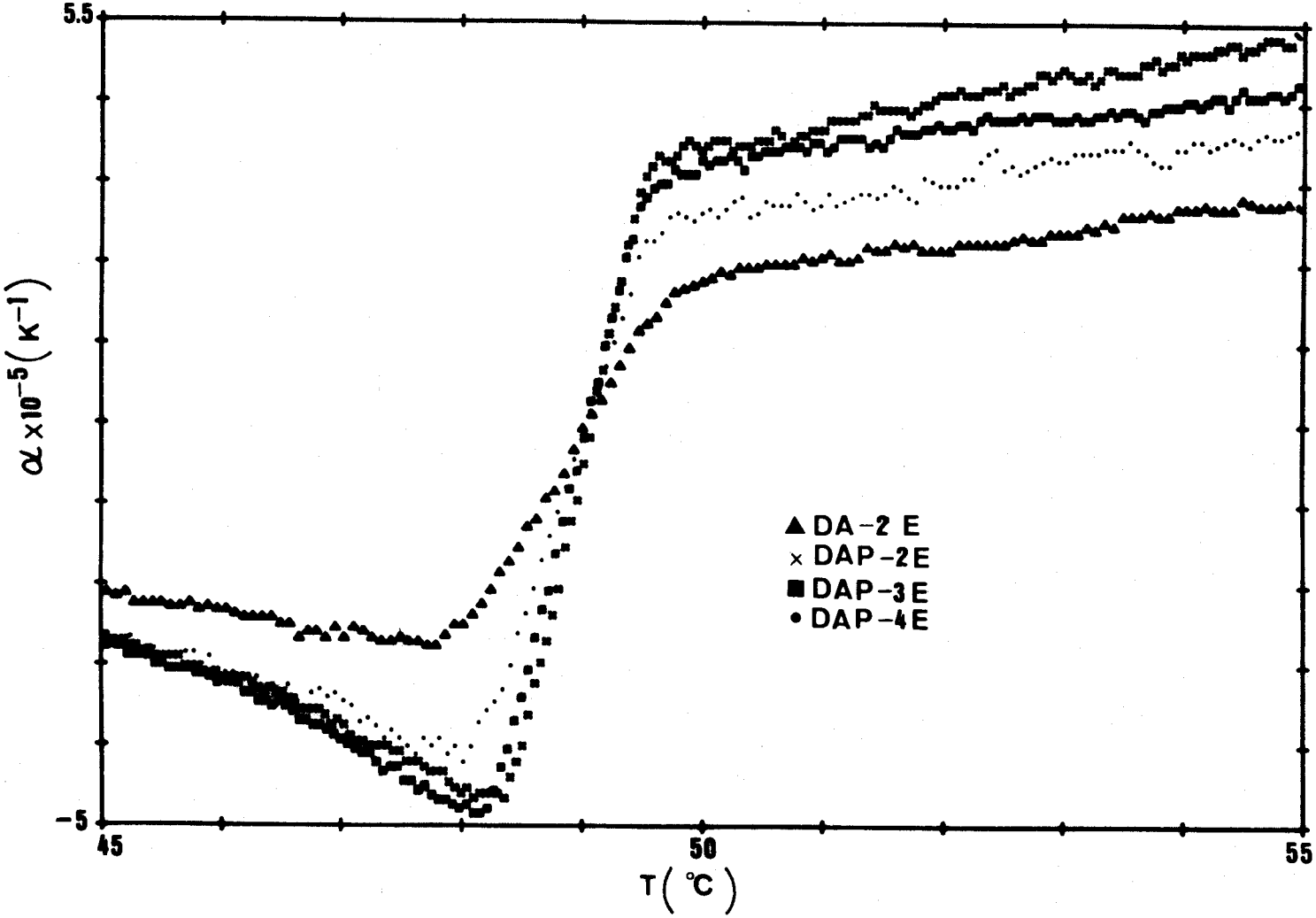


Figura III-7.-Coeficiente de dilatación

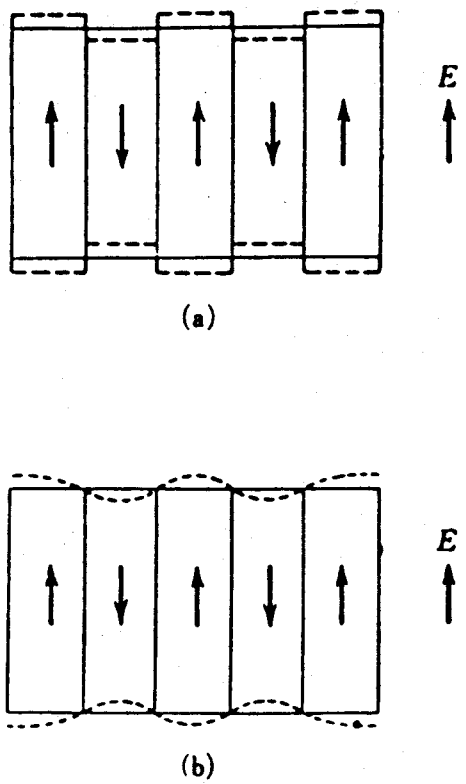


Figura III-8.-Efecto del anclado de los dominios.
a) Los dominios en el mismo sentido que el campo se dilatan.Los dominios en sentido contrario se contraen.

b)Estado real de deformación limitado por las paredes.

El efecto de "anclado de dominios" tiene su origen en lo siguiente:en el TGS la relación entre la deformación y la polarización es

cuadrática,[3.1], pero bajo la acción de un campo externo se produce una piezoelectricidad inducida de manera que aunque la deformación total sigue siendo proporcional al cuadrado de la Polarización la deformación inducida por el campo es proporcional a la polarización.Mientras que los dominios con polarización en el mismo sentido del campo se dilatan los dominios opuestos se contraen.En la frontera del dominio ,es decir en la pared del dominio,la dilatación como la contracción se encuentra limitada por la presencia de los otros dominios.El cristal se encuentra en un estado en el que la deformación está limitada por la propia estructura de dominios.El origen del campo eléctrico que produce éste efecto de anclado de los dominios se encuentra en las cargas piroeléctricas que se desarrollan en la superficie del cristal como consecuencia de la modificación de la temperatura.Cuando presentemos los resultados de las medidas del coeficiente piroeléctrico tendremos ocasión de explicar este punto más detenidamente.

Experimentalmente se ha estudiado el efecto del anclado de dominios en TGS en la constante dieléctrica (Hoshino S.,1957).Aplicando un campo externo suficientemente alto para tener al cristal en estado de monodominio se elimina el efecto del anclado de los dominios y se obtienen los valores máximos. Aumentando más el campo se llega a una saturación de la polarización y de nuevo disminuye el valor de la constante dieléctrica.

III.3 CONSTANTE DIELECTRICA Y TANGENTE DE PERDIDAS

Se ha realizado medidas de la constante dieléctrica en procesos de calentamiento y enfriamiento en el intervalo 60° - 40° C en las siguientes muestras:

A = 9.5x9.5x4 mm B = 7.8x8.0x3.3 mm
C1 = 7.1x6x2.1 mm C2 = 10.4x7.0x2.3 mm
DB = 6.4x8.6x3.4 mm P = 8.0x6.0x5.0 mm

El campo de medida es de 1 V,la frecuencia del campo es de 1 KHz.

Los valores obtenidos de la constante dieléctrica son más pequeños que los del TGS puro lo que se debe a la presencia del campo interno.Las muestras que fueron crecidas con el menor contenido de alanina en disolución y con hábito de crecimiento "Largo" presentan los valores más altos, =13068 mientras que las crecidas en disolución con mayor contenido y con hábito corto presentan los menores picos, = 1754.Los valores obtenidos subiendo la temperatura son menores que los obtenidos enfriando.Los resultados experimentales se representan en las gráficas III-9 y III-10

La inversa de la constante dieléctrica se puede ajustar bastante bien al comportamiento lineal predicho por la teoria termodinámica:

$$\varepsilon^{-1} = \beta(T-To) \qquad T > To \qquad [3.3]$$

$$\varepsilon^{-1} = -2\cdot\beta\cdot(T-To) \qquad T < To \qquad [3.4]$$

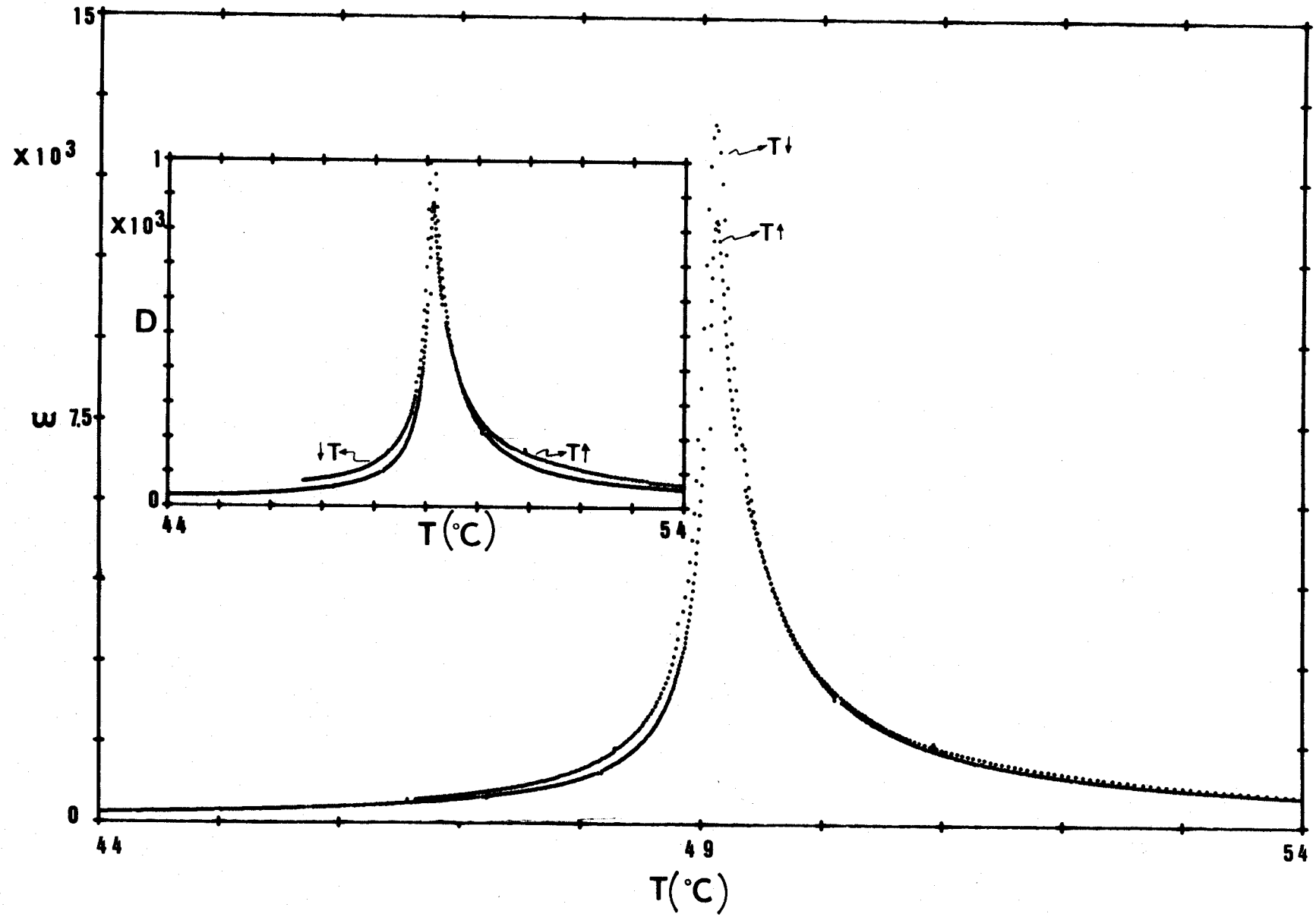


Figura III-9.-Constante dieléctrica calentando y enfriando.
D:Pérdidas dieléctricas. Muestra B.

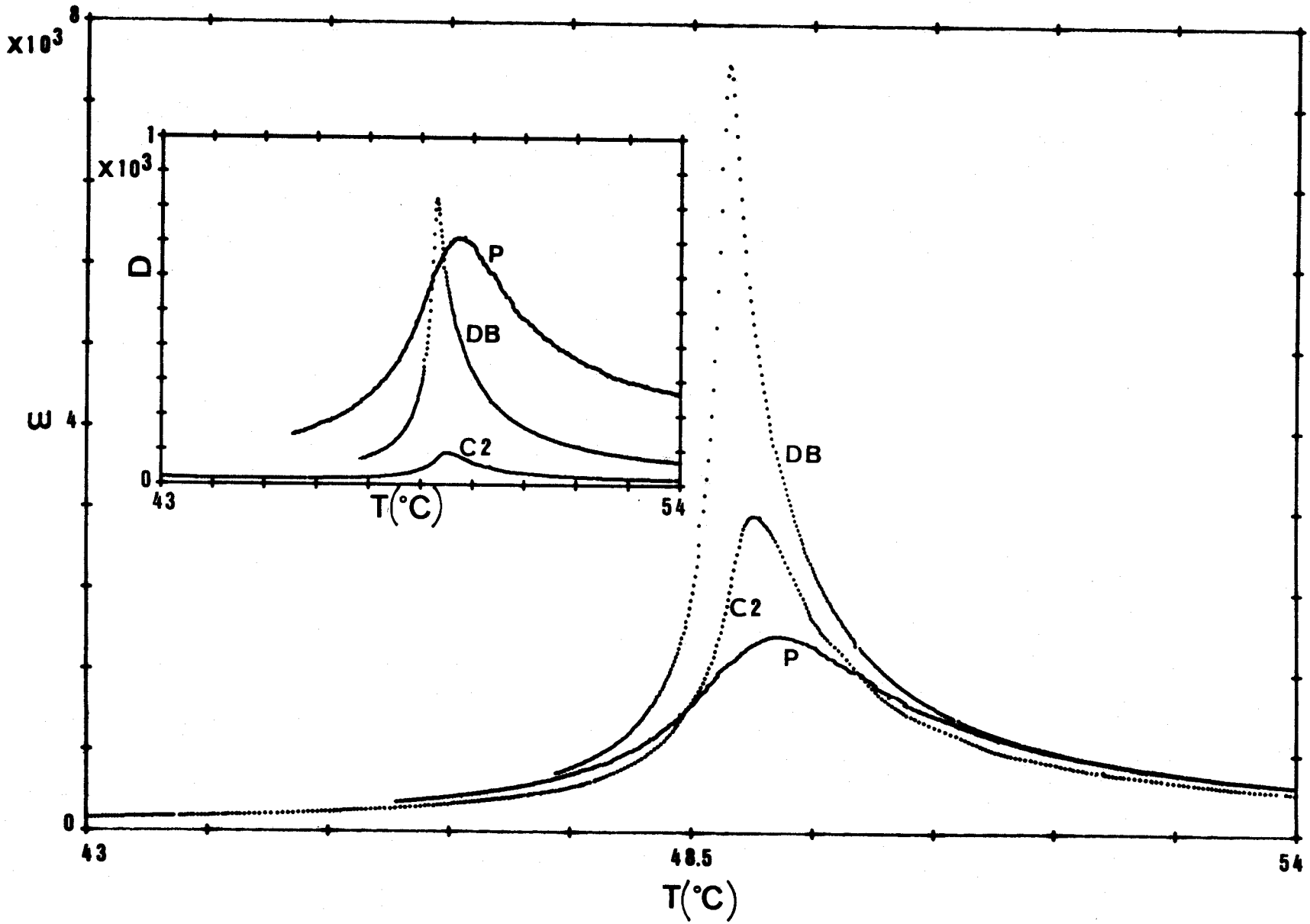


Figura III-10.-Constante dieléctrica y pérdidas enfriando para las muestras DB,C2 y P.

Los datos que se presentan en la curvas III-11 y III-12 muestran un comportamiento lineal tanto en la zona paraeléctrica como en la ferroeléctrica.Sin embargo el cociente entre las pendientes de ambas rectas no se corresponde con el valor previsto en [3.3] y [3.4] de dos.Los valores de la pendiente de la curva en la zona paraeléctrica son repetitivos,las variaciones que se observan en el cociente entre ambas pendientes se deben a los valores de la pendiente en la zona ferroeléctrica. Las diferencias,que tambien se observan en TGS puro entre ambos cocientes,se atribuyen a la propia estructura de dominios del cristal y al efecto de anclado de dominios que describimos en al análisis de las medidas de la dilatación.

Las medidas de la tangente de pérdidas reflejan un crecimiento muy agudo para temperaturas cercanas a la transición.

Partiendo de la teoría Termodinámica el valor del máximo de la constante dieléctrica se relaciona con el valor del campo externo aplicado de la manera siguiente:

$$\varepsilon_{máx}^{-1} = 3.\ \gamma^{1/3}.(E/4)^{2/3} \qquad [3.5]$$

De esta expresión se obtiene el valor del campo interno que actúa sobre las muestras.Hemos usado como valor de γ el del TGS puro.

$$\gamma = 6.5 \times 10^{11}\ V\ m\ C^{-3}$$

Los valores del pico de la constante dieléctrica subiendo la temperatura son menores que enfriando.El campo interno que actúa sobre la muestra es menor enfriando que calentando.

TABLA III-3

MUESTRA	To (°C)	Mf/Mp	ε max	B (KV/cm)
B	49.20	2.9	13068	0.24
C1	48.93	3.1	4469	1.20
C2	49.07	3.0	3150	2.00
	48.85	2.5	3500	1.70
DB	48.79	2.7	7650	0.52
P	49.30	2.8	1754	4.90
	49.05	2.7	1954	4.20

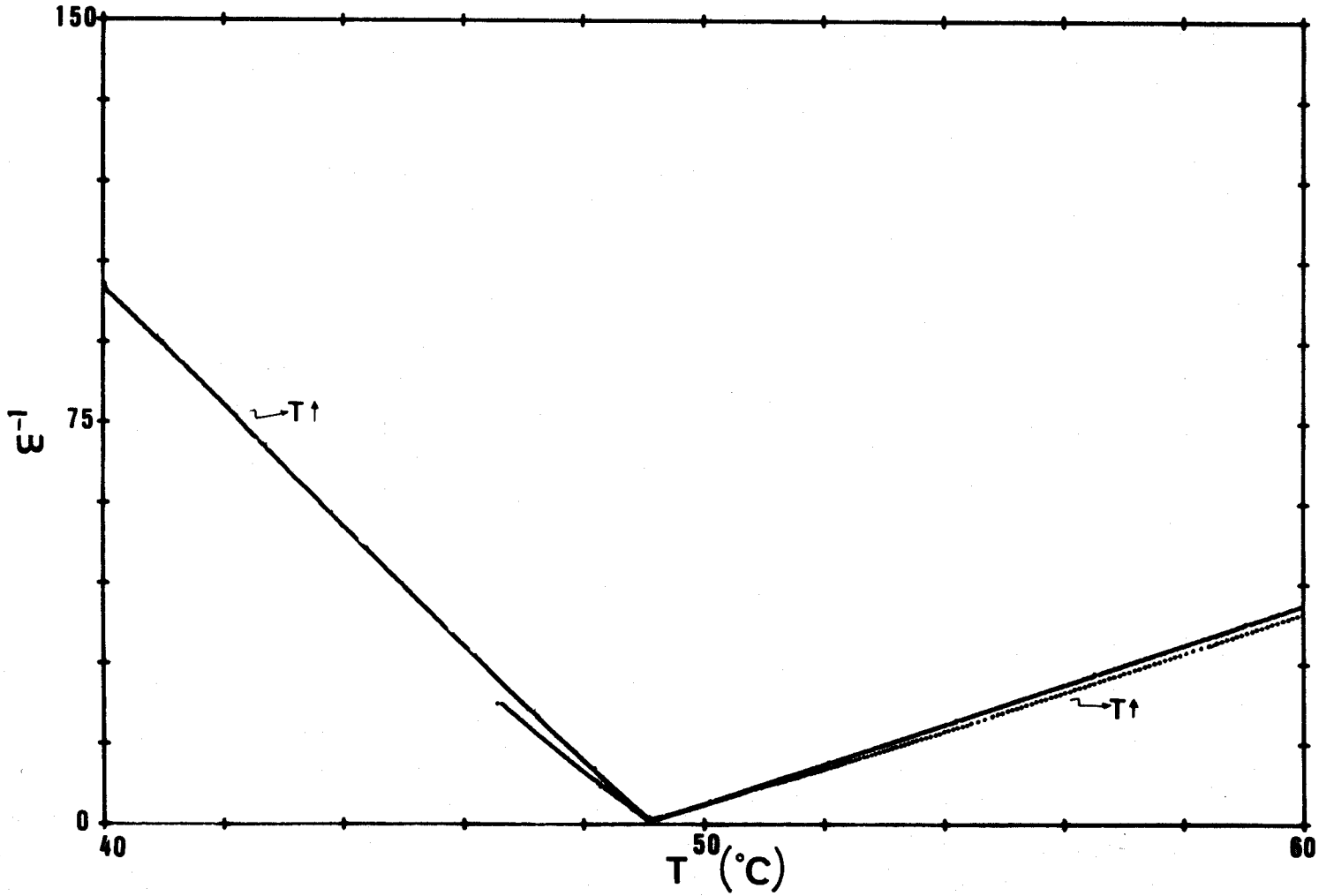


Figura III-11.- Inversa de la constante dieléctrica para la muestra B calentando y enfriando.

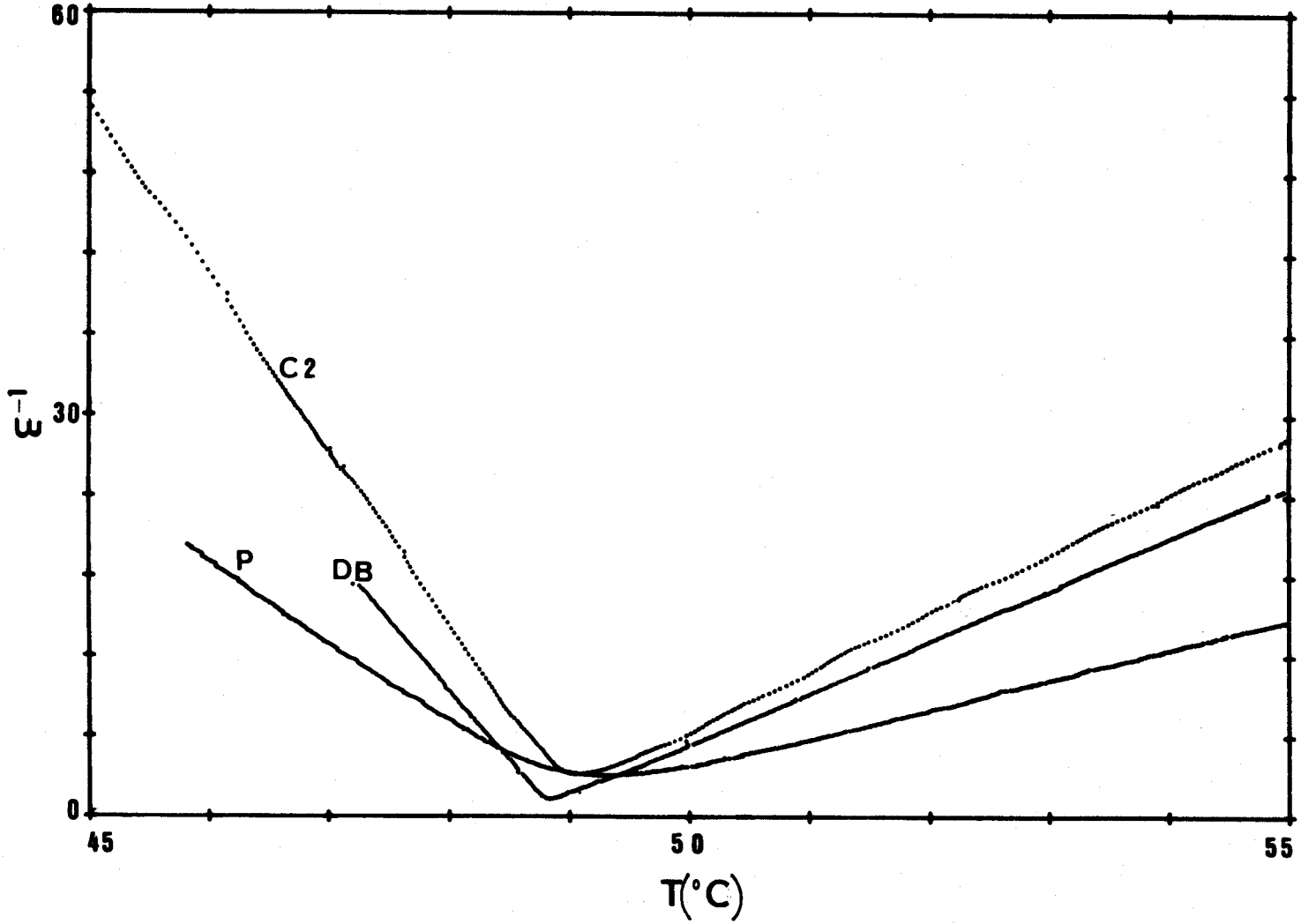


Figura III-12.- Inversa de la constante dieléctrica para diversas muestras calentando y enfriando.

III.4 CAMPO BIAS.CAMPO COERCITIVO.POLARIZACION

Como ya hemos señalado el rasgo más característico de los cristales de TGS dopados con alanina es la presencia de un campo interno (Bias) que depende del contenido de la alanina en el cristal.

En esta sección presentamos los resultados del campo Bias,campo coercitivo y polarización y su dependencia con la temperatura,obtenidos a partir de las medidas del ciclo de histéresis

En las figura III-13,-14 se representan los valores del campo Bias y coercitivo para dos muestras.Se observa que a medida que nos acercamos a la temperatura crítica el valor del Bias se hace cada vez más pequeño. En las proximidades de la temperatura crítica se ha observado una disminución del valor del Bias en cristales de la familia del TGS dopados con alanina,por encima de la transición se alcanza un valor constante, (LATGSe,LATGS y LATGFB; Khasinevich 1983,Varikash,1982). Se ha dado una interpretación de este comportamiento asociando el valor del Bias a la polarización del cristal (Martínez,1983).Por encima de la transición el valor del campo coercitivo es muy elevado lo que imposibilita conocer el valor del campo Bias.

En este tipo de medidas se vuelve a presentar diferencias entre los procesos de calentamiento y enfriamiento.Ver la figura III-15 .

El comportamiento de la polarización indica que en los procesos de calentamiento el cristal está más cerca de un estado de monodominio que en los correspondientes a enfriamiento.

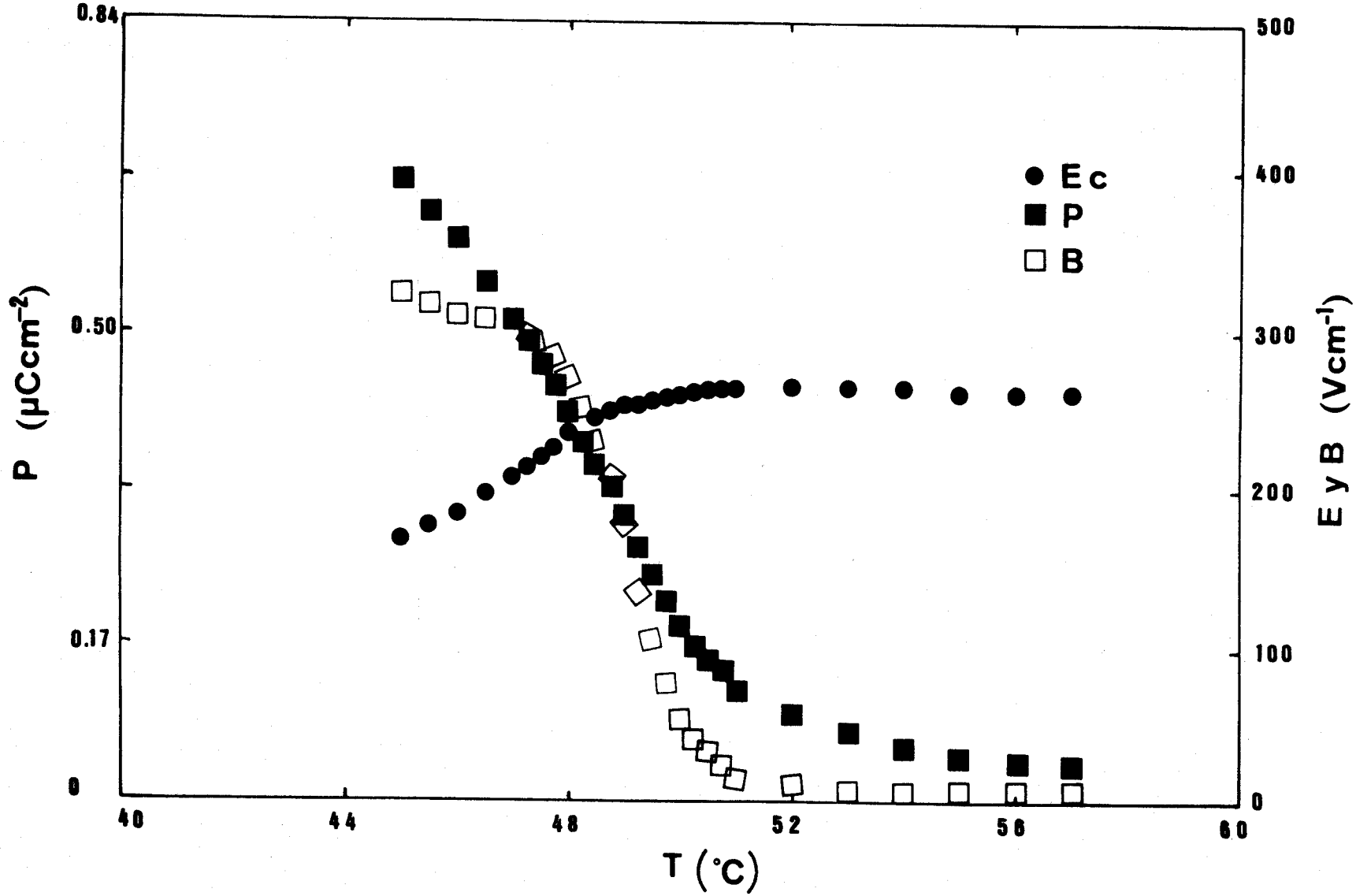


Figura III-13.- Campo Bias,coercitivo y polarización.Muestra C2.

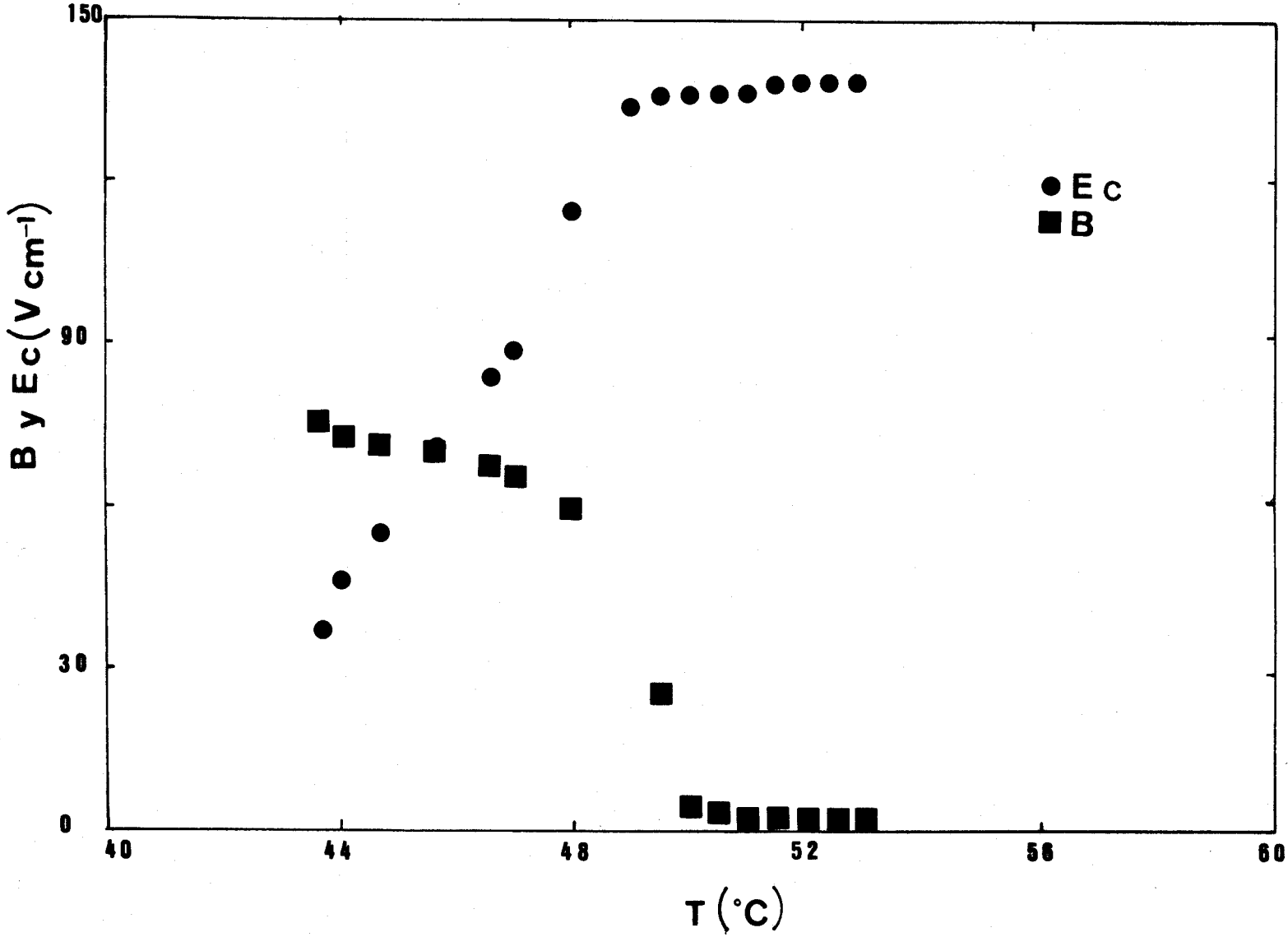


Figura III-14.- Campo Bias y coercitivo coercitivo.Muestra B.

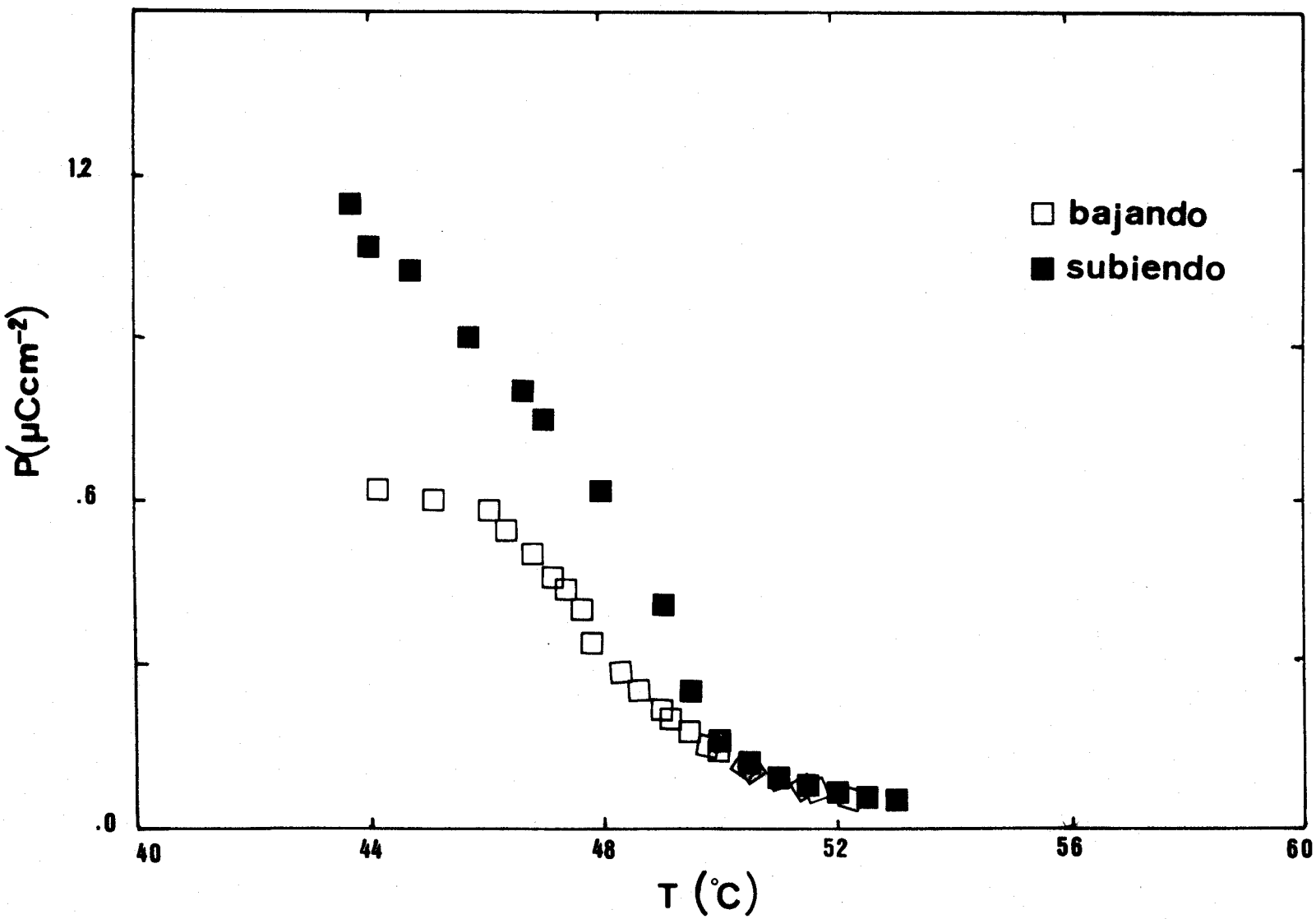


Figura III-15.- Polarización subiendo y bajando la temperatura.
Muestra B.

III.5 COEFICIENTE PIROELECTRICO

En la descripción del sistema experimental se definió el coeficiente piroeléctrico como el cambio de la polarización como consecuencia de un modificación en la temperatura del cristal.La corriente piroeléctrica que se mide dinámicamente puede contener términos de origen no estrictamente piroeléctrico, por ejemplo la deformación mecánica (piezoefecto),los gradientes de temperatura,la presencia de defectos,etc. pueden generar una corriente eléctrica de origen distinto al anterior.En el apéndice B tenemos un descripción de los efectos secundarios que se producen.

Este efecto se denomina efecto piroeléctrico secundario y viene provocado por todas las imperfecciones presentes en el cristal.En valor absoluto este tipo de corrientes puede llegar a valer $10^{-10}A$, lo que dificulta la utilización como detector de radiación infrarroja del piroeléctrico.

Teniendo en cuenta la multitud de factores que pueden dar lugar tambien a un señal de origen no piroeléctrico las medidas dinámicas requieren un especial cuidado, por lo menos en lo que se refiere a la presencia de gradientes de temperatura en la muestra y a las deformaciones mecánicas que son los factores que podemos controlar.

Inicialmente realizamos un barrido de temperatura para registrar las diferencias entre la temperatura de la placa superior y la inferior.La diferencia encontrada entre ambas era menor de 0.01° C y en el rango de medida, temperaturas 20° - 60° C, era casi constante.Por tanto la corriente debida a la presencia de gradientes de temperatura en la muestra es un término aditivo en todas las experiencias.

Los ritmos que hemos utilizado han sido 1 K/minuto y 2 K/minuto.Las curvas experimentales se obtienen desde 10° C hasta 60° C calentando y desde 70° C hasta 20° C enfriando. El sistema de adquisición de datos se programa para que tome una dato de temperatura y de intensidad cada 4 s como valor medio de 12 lecturas.En la zona critica se toma un dato cada segundo como resultado de 4 lecturas.El número de puntos experimentales de cada experiencia es de 800 - 400.

En la figuras III-16 y III-17 se tienen los resultados de este tipo de medidas.La figura III-16 representa el coeficiente piroeléctrico del cristal B durante un proceso de calentamiento a 2°C/min.En la figura III-7 se muestran las diferencias entre un proceso de calentamiento y enfriamiento.

El valor del máximo es mayor subiendo la temperatura que enfriando (0.8 $\mu Ccm^2 K^{-1}$ frente a 0.6 $\mu Ccm^2 K^{-1}$).Por encima de la temperatura critica hay una pequeña señal piroeléctrica cuyo origen no es piroeléctrico sino que se debe a la presencia de cargas espaciales en el cristal.Lejos de la temperatura critica por debajo de la transición el coeficiente piroeléctrico tiene un valor prácticamente constante (.04 $\mu Ccm^2 K^{-1}$). Para la muestra B los valores de p obtenidos son especialmente altos, del orden de los del TGS puro, lo que se asocia al bajo contenido en alanina de la muestra (campo interno de 80 V/cm).La otra muestra analizada es D,que tiene un campo del orden de 260 V/cm, el p es menor e igual a 0.6 $\mu Ccm^2 K^{-1}$.

La medida del coeficiente piroeléctrico nos permite obtener el comportamiento de la polarización del cristal.En la gráfica III-18 hemos representado la curva de la polarización que se obtiene para el cristal B en un proceso de calentamiento. La forma de la curva es completamenta análoga a la que se obtiene para el TGS lo que corresponde a una transición de segundo orden.

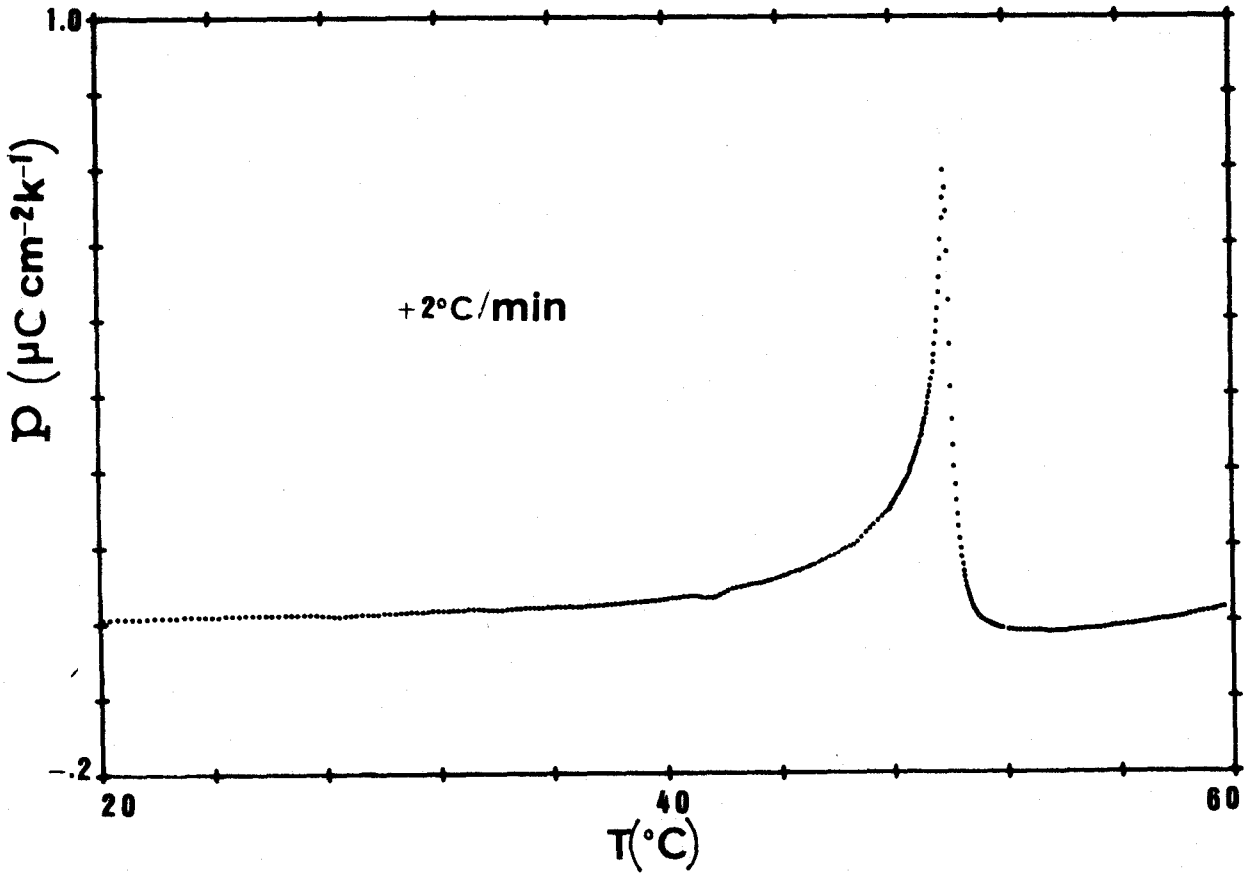


Figura III-16.- Coeficiente piroeléctrico del cristal B subiendo la temperatura.

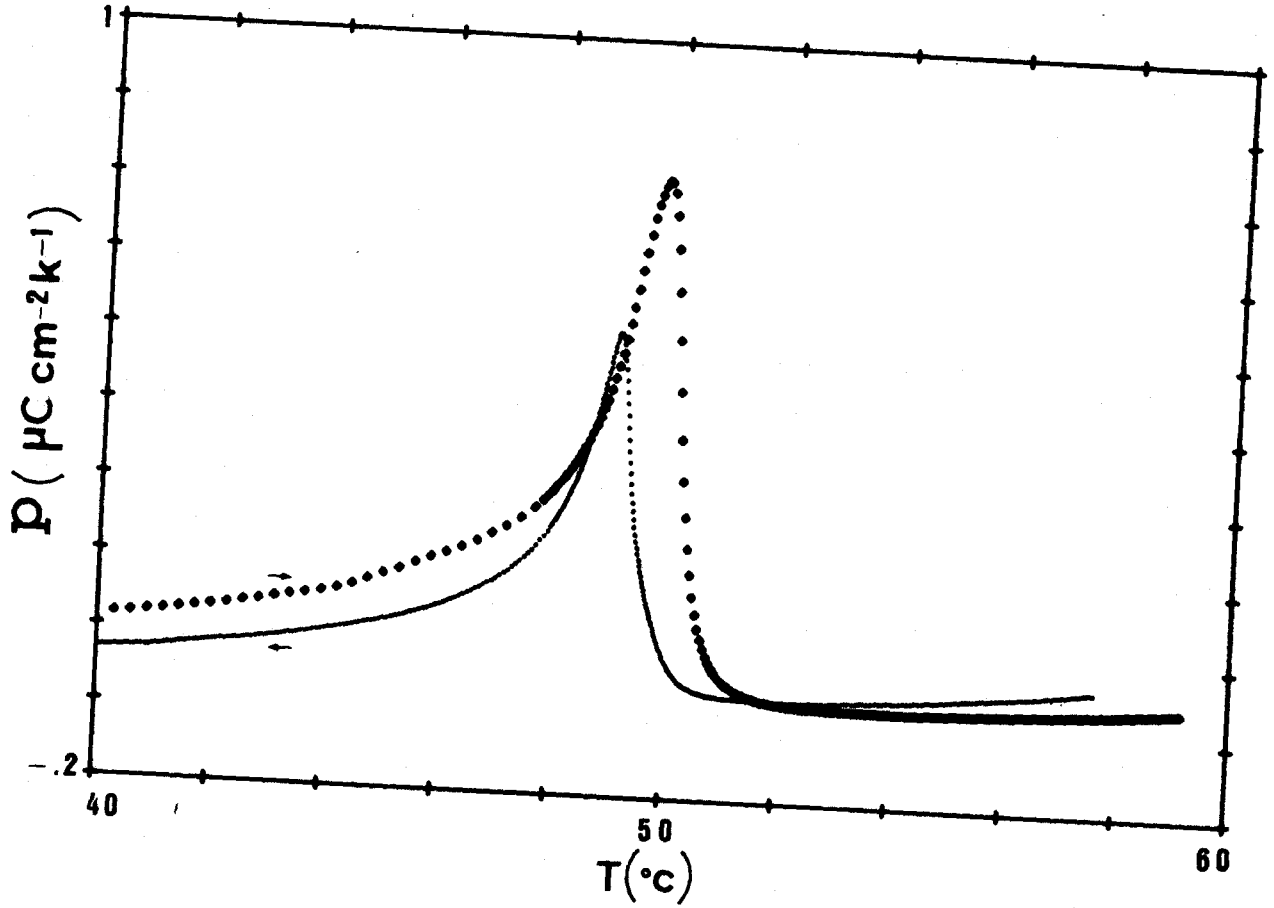


Figura III-17.- Coeficiente piroeléctrico subiendo y bajando la temperatura.Muestra B.

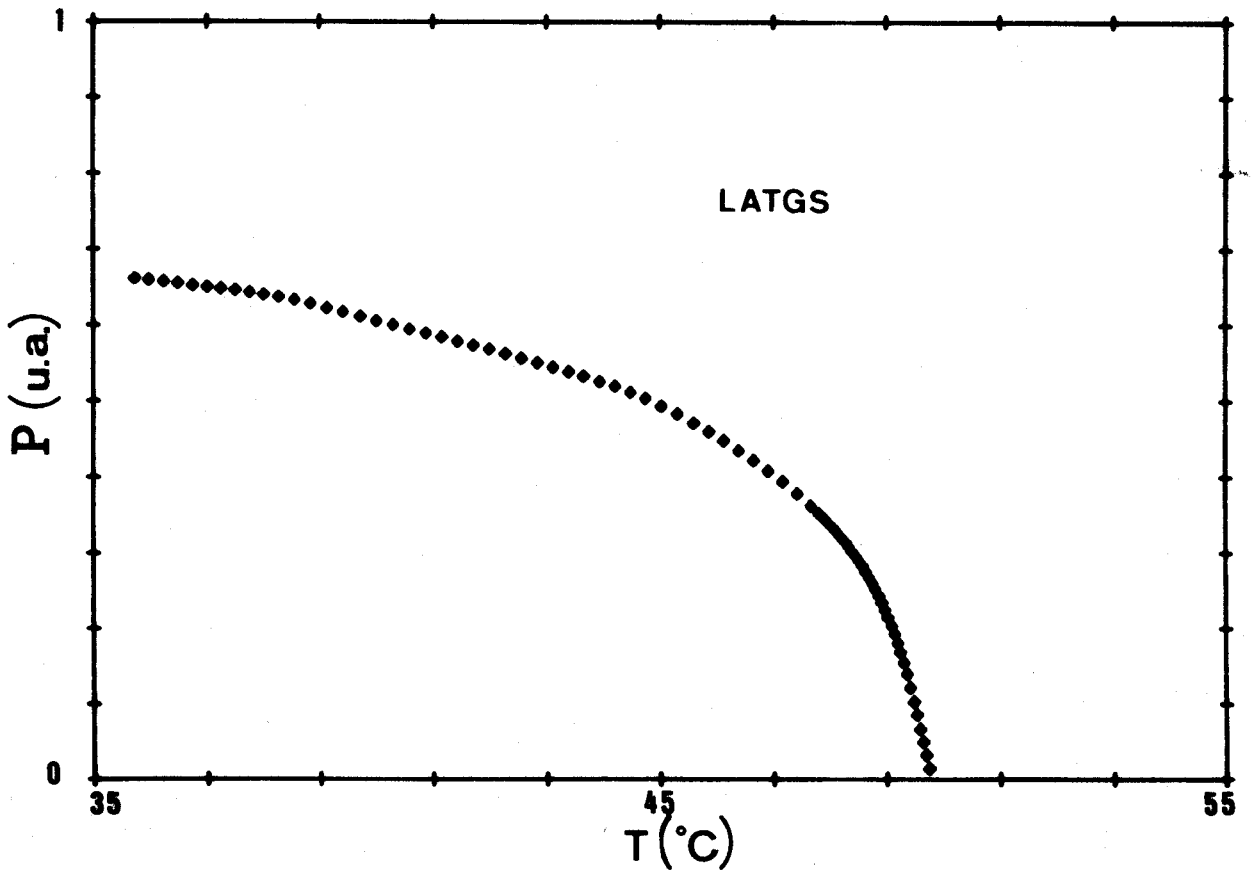


Figura III-18.- Polarización obtenida a partir del coeficiente piroeléctrico.

Uno de los hechos experimentales que nos encontramos en este tipo de medidas es la presencia de histéresis térmica. Los valores del coeficiente p subiendo son diferentes de los obtenidos enfriando.En la figura III-17 se puede apreciar claramente.Entre una y otra curva existe un desplazamiento del máximo de .7°C. Tambien se ha encontrado histéresis térmica en las medidas del coeficiente piroeléctrico del TGS puro,(Poprawski,1981).

Tanto los procesos de histéresis como la diferencia entre los máximos subiendo y bajando la temperatura pueden entenderse si tenemos presente que en la superficie del cristal se forman cargas por efecto piroeléctrico.Esta carga da lugar a un campo despolarizante,(Pykacz,1978), cuyo valor es:

$$E = p.R.(dT/dt).S/d \qquad [3.6]$$

p es el coeficiente piroeléctrico,R resitencia eléctrica,dT/dt velocidad de variación de la temperatura,S y d superficie y espesor de la muestra.

Supongamos que se parte de un cristal en estado de monodominio que tiene adosados electrodos ó que posee una zona superficial no ferroeléctrica,como se representa en la figura III-19. Cuando la temperatura del cristal crece la polarización del cristal disminuye y el campo que se induce tiene el mismo sentido que la polarización del cristal,si el cristal está en estado de monodominio este estado se mantiene en el proceso de calentamiento. Por el contrario en los procesos de enfriamiento el campo inducido por las cargas piroeléctricas tiene sentido contrario a la polarización del cristal.El cristal se subdivide en pequeños dominios de distinta polaridad.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA - BIBLIOTECA - FACULTAD DE FISICA

Cuando se calienta y el estado inicial del cristal no es de monodominio ocurre que los dominios con polarización en el mismo sentido de la polarización macroscópica incrementan su volumen,mientras que los de polarización opuesta a la macroscópica disminuyen.En este proceso aumenta el grado de polarización del cristal y la señal piroeléctrica tiene un valor mayor que en los procesos de enfriamiento dónde se produce el efecto inverso. La dinámica de los dominios en TGS puro ha sido ampliamente estudiada en la literatura,(Jaskiewicz,1980),(Fousek,1965).Chynoweth (1960) y Tikhomirova (1980) han demostrado que la estructura de dominios en TGS evoluciona de manera diferente durante los procesos de enfriamiento y de calentamiento del cristal. La evolución más intensa se presenta en el enfriamiento en el que aparecen muchos y pequeños dominios de signo opuesto al dominio presente inicialmente. Durante los procesos de calentamiento la evolución de la estructura de dominios refuerza a los dominios ya presentes y no se producen nucleaciones de dominios de signo opuesto dentro de los dominios existentes. Este diferente comportamiento de la dinámica de los dominios calentando y enfriando es tambien el responsable de la diferencia entre el número de pulsos de Barkhausen en ambos procesos.

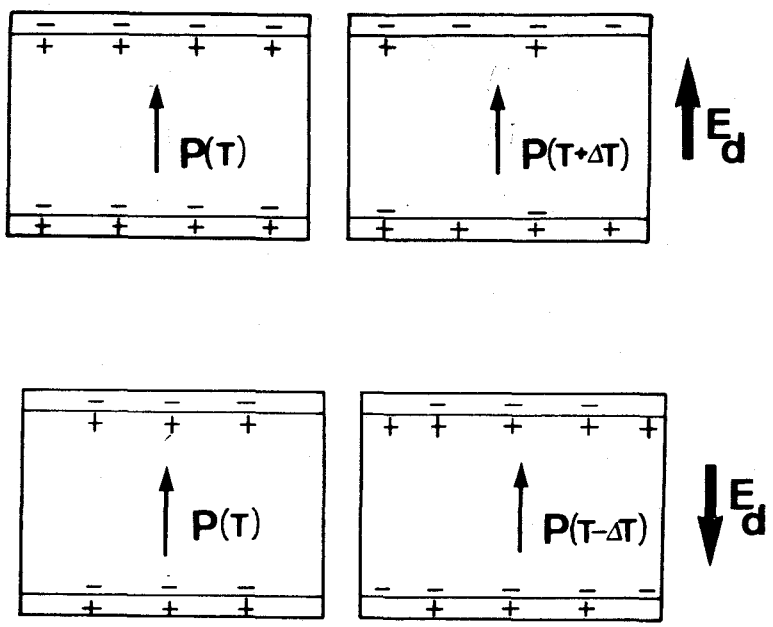


Figura III-19.- Efecto de las cargas piroeléctricas sobre el grado de polarización del cristal. Ed es el campo de despolarización.

III.5.1 MEDIDAS CALORIMETRICAS

El coeficiente piroeléctrico se puede obtener tambien mediante el método calorimétrico descrito en II.1.3. En este tipo de medidas p se mide en función del campo eléctrico aplicado para una temperatura fija. La determinación de p se lleva acabo aumentando el campo eléctrico,en el mismo sentido del campo Bias y en sentido contrario,a intervalos de de 75 V/cm hasta un valor de 1.100 V/cm aplicados en sentido contrario a la dirección del campo interno.El sentido del campo interno se determina previamente con el efecto electrocalórico.

En el TGS un aumento del campo aplicado produce por efecto electrocalorífico un aumento de la temperatura del cristal.En el caso del LATGS ,si el campo externo se aplica en el mismo sentido del Bias se tiene un aumento del campo total y por lo tanto se produce un ΔT positivo. Inversamente, si el campo externo está dirigido en sentido contrario se tiene una disminución del campo total y el incremento de temperartura es negativo.

En la figura III-20 se representan los valores obtenidos de p en las proximidades de la transición para un proceso de calentamiento.

Cerca de la transición el valor de p cambia de signo con el campo aplicado. Este valor depende de la temperatura.Para T menores de 40°C el valor de p no se anula en el rango 0-1.100 V/cm en la muestra analizada.

La figura III-21 muestra los valores de p en la segunda tanda de experiencias que se realiza enfriando.Al igual que en las medidas de p dinámica los valores absolutos son mayores en los procesos de calentamiento que en los de enfriamiento.

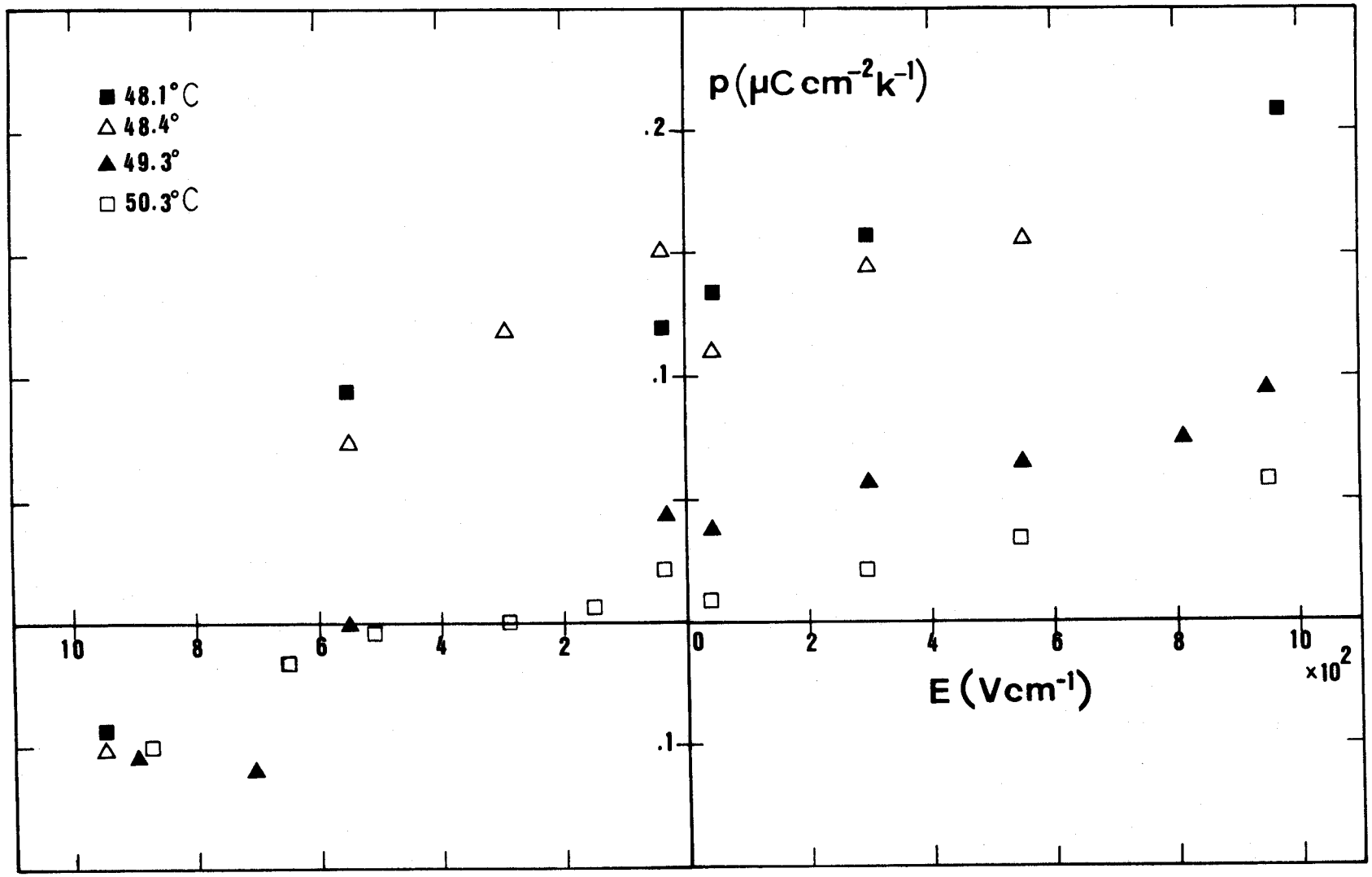


Figura III-20.-Coeficiente piroeléctrico.Medidas calorimétricas subiendo T.

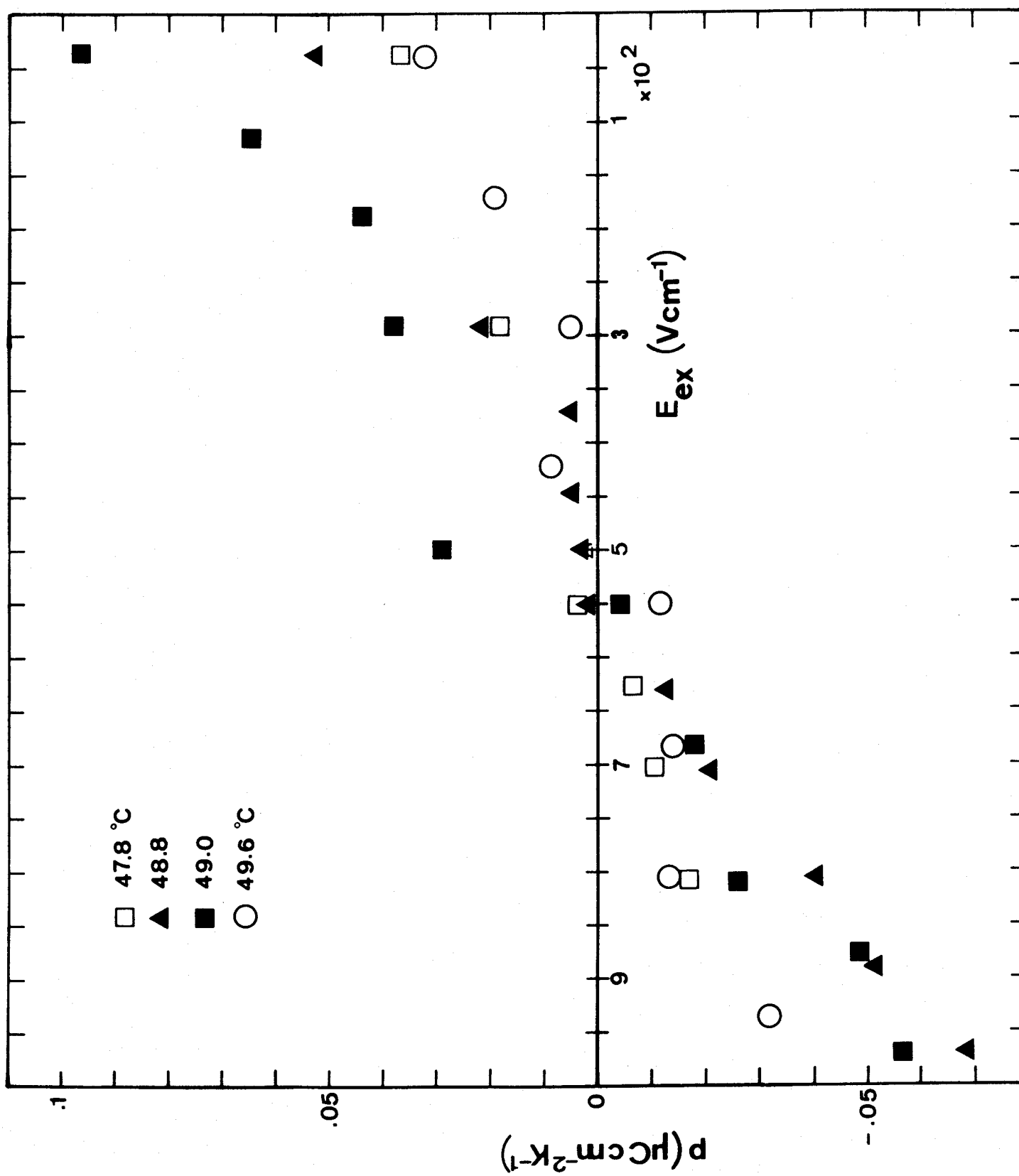


Figura III-21.-

Coeficiente piroeléctrico.Medidas calorimétricas bajando T.

En la figura III-22 hemos representado los valores del campo externo,Eo, para los cuales se anula el coeficiente piroeléctrico tanto en el calentamiento como enfriamento.Para temperaturas superiores a 53°C el valor de p es prácticamente nulo y no nos es posible obtener información sobre el valor Eo.Como dijimos más arriba el valor de p es proporcional al calor intercambiado por la muestra cuando cambia su temperatura,cambio debido al efecto electrocalorico.Asumiendo la equivalencia entre el campo externo aplicado y el campo interno se puede explicar el cambio de signo en p,y se puede asociar el valor del campo externo para el que p se anula como el valor del campo interno.La dependencia con la temperatura del campo de corte,Eo,es cualitativamente la misma que la obtenida mediante medidas del ciclo de histéresis que presentamos anteriormente.

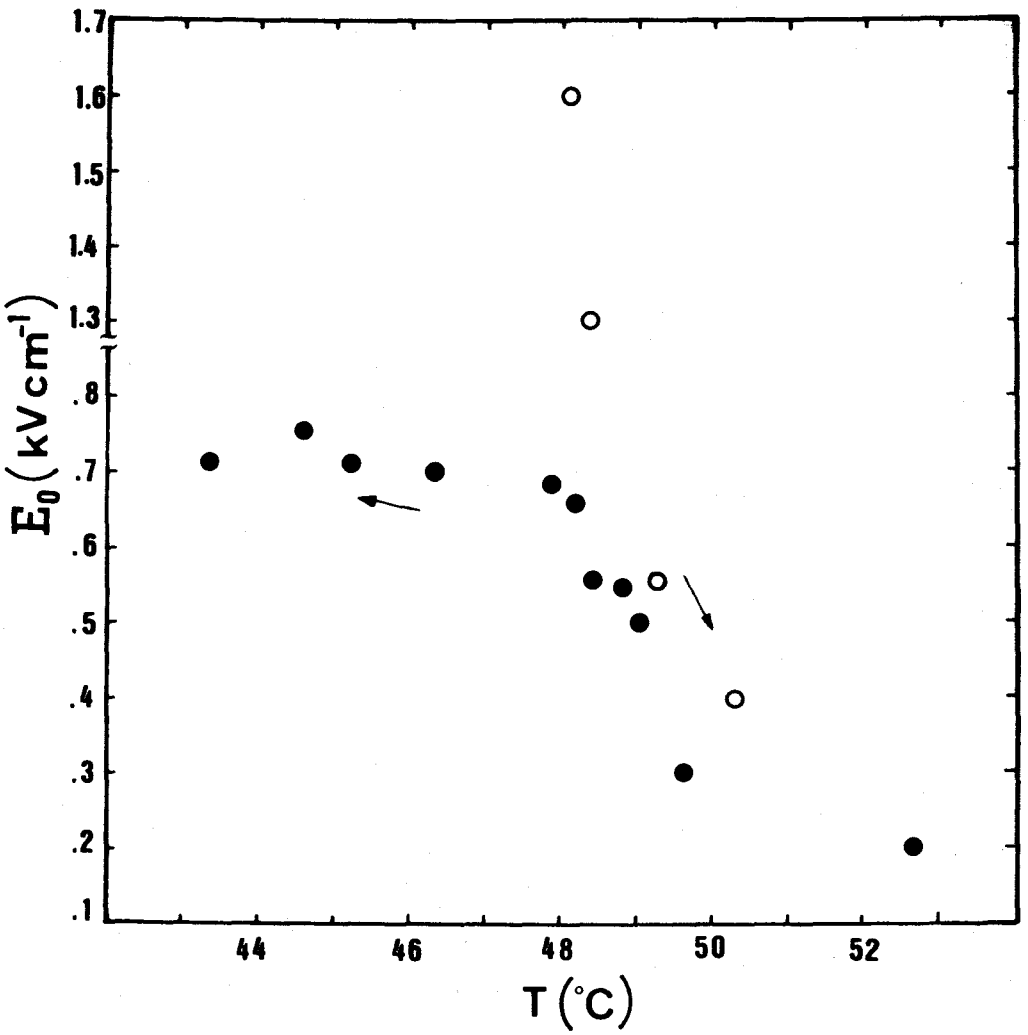


Figura III-22.-Campo externo que hace nulo al coeficiente piroeléctrico.

III.6 CALOR ESPECIFICO

Se ha medido el calor especifico en muestras de los cristales A,B y DB,en en el rango 30°-55°C de manera dinámica,con ritmos que van desde 0.0 a 0.6 K/h.Los electrodos están cortocircuitados,en las medidas a campo nulo,y la tensión mecánica que se ejerce sobre los cristales es constante. Las medidas iniciales se hacen con las muestras en estado virgen y posteriormente se las dejó durante 24H a 70°C.

En las gráficas III-**23**,-**24** y -**25** se muestran los resultados obtenidos para las tres muestras despues de realizado el tratamiento térmico.Las experiencias correspondientes al estado virgen muestran un comportamiento cualitativamente idéntico pero los resultados experimentales tienen mayor dispersión.

El primer hecho experimental que se encuentra ,lo vamos a denominar histéresis térmica,es la acusada diferencia entre las curvas de calentamiento y enfriamiento.La curva de calentamiento tiene una forma de escalón y es difícil hablar de una temperatura de transición.La transición en estos procesos de calentamiento puede llamarse "difusa" por esta razón. Por el contrario en los procesos de enfriamiento la forma de la curva es mucho más picuda. En la zona ferroeléctrica los valores de C enfriando son mayores que los correspondientes a procesos de calentamiento mientras que en la zona paraeléctrica,cerca de Tc,ocurre lo contrario pero con menor diferencia.

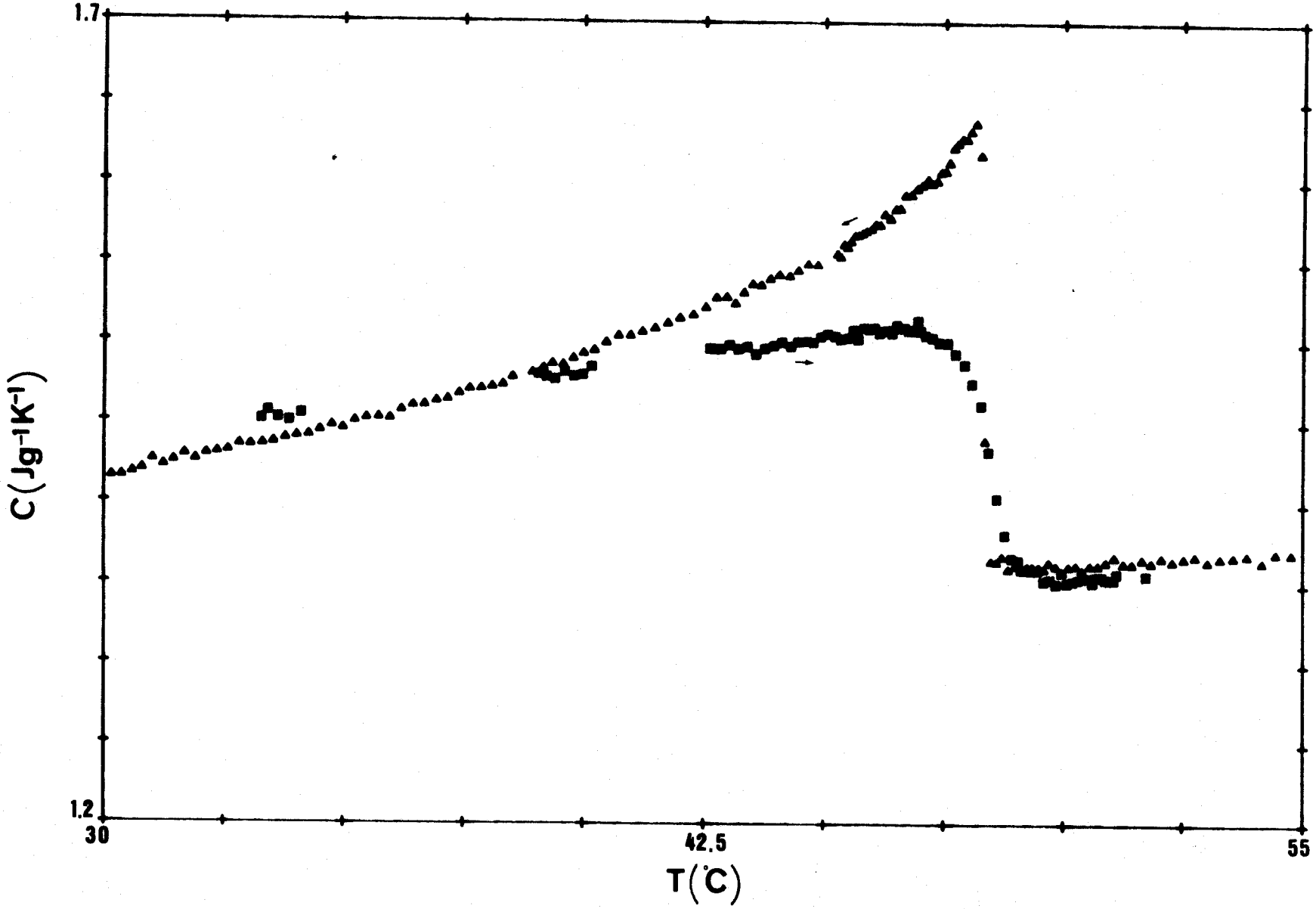


Figura III-23.-Calor específico.Muestra B.

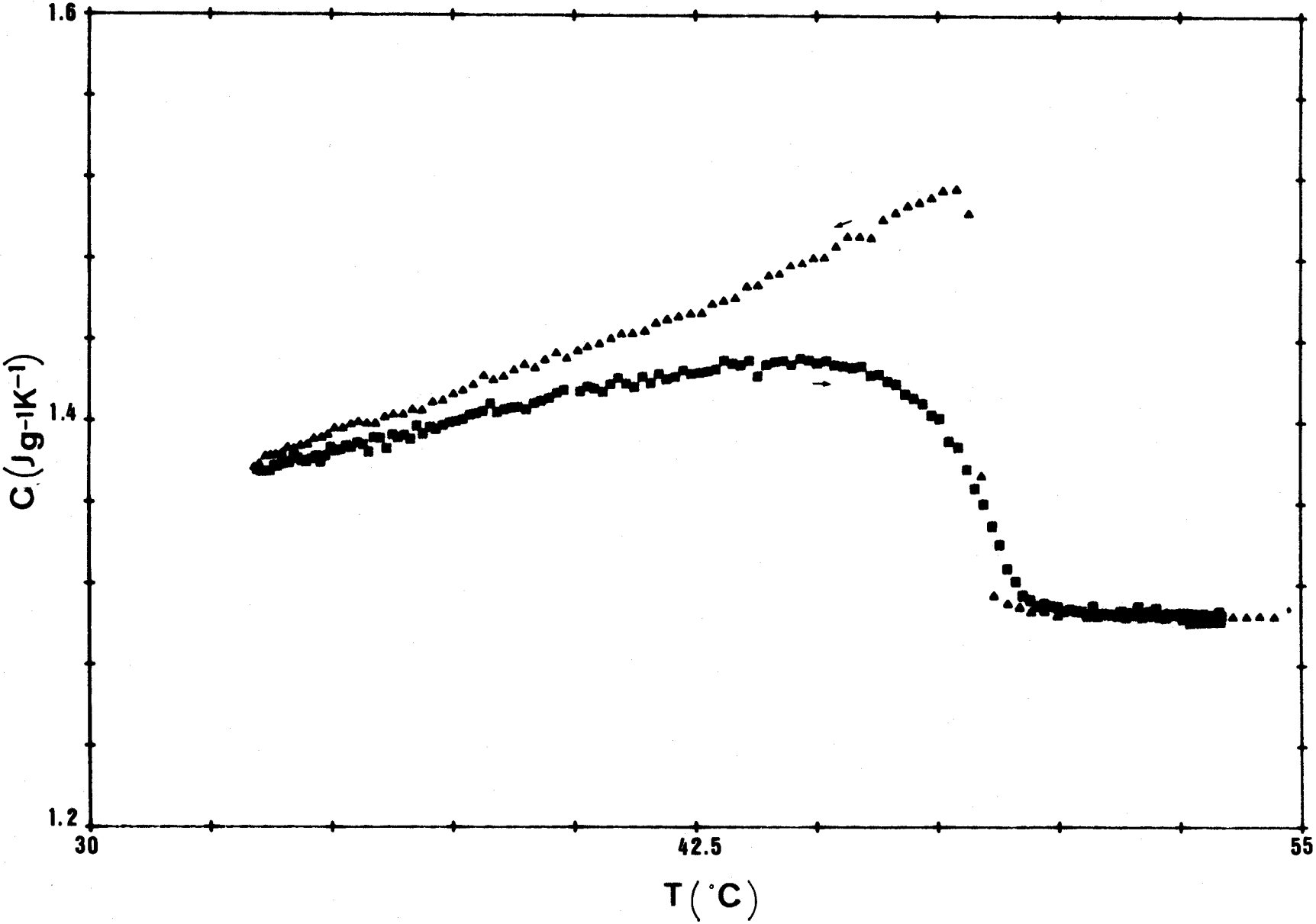


Figura III-24.-Calor específico.Muestra DB.

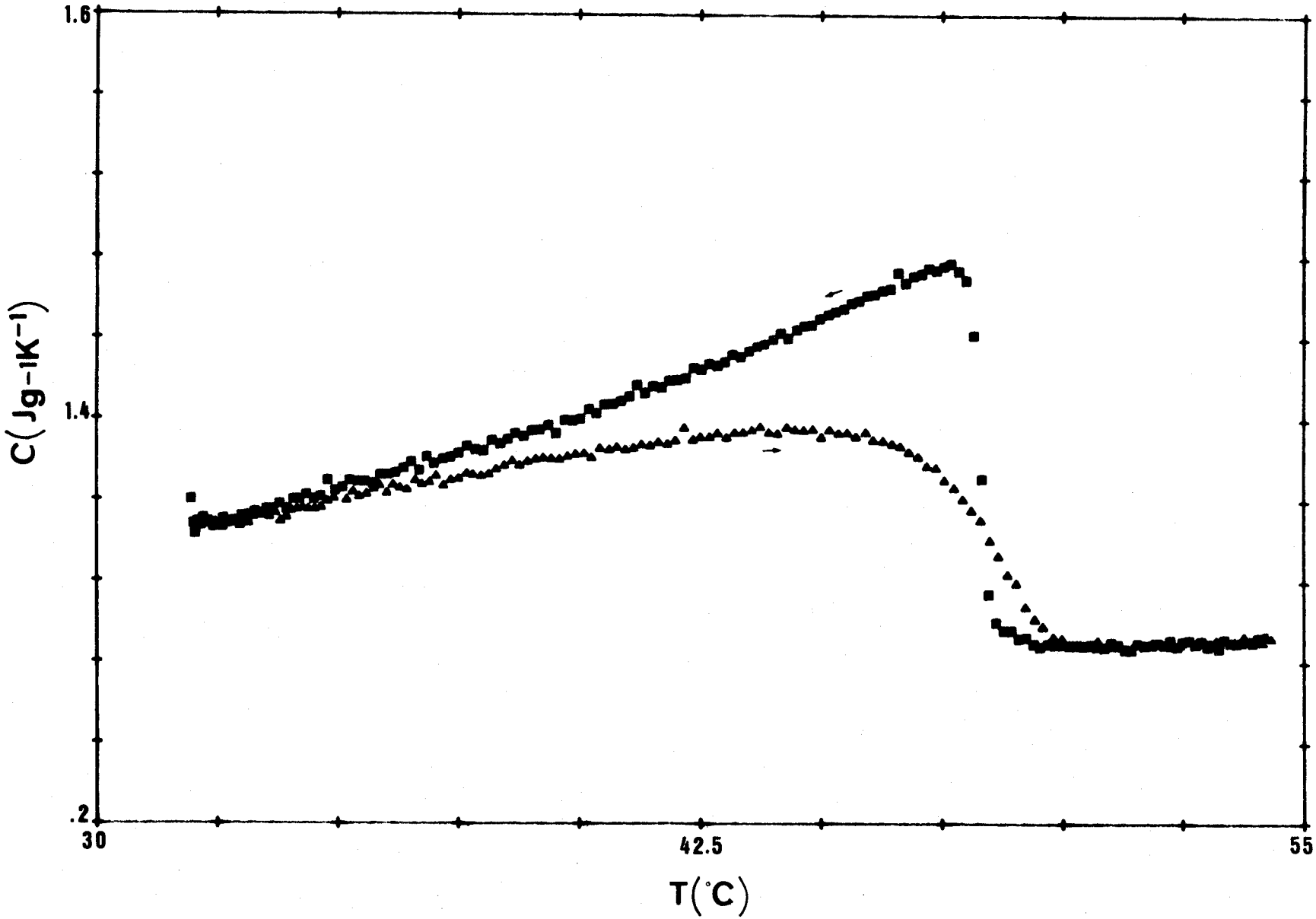


Figura III-25.-Calor específico.Muestra A.

III.6.1 Variación Del Ritmo DT/dt

Las curvas del calor especifico en procesos de calentamiento son independientes de dT/dt.En cambio en los procesos de enfriamiento los valores obtenidos dependen de dT/dt.

En la figura III-26 se muestran las diferentes curvas ,procesos de enfriamiento, obtenidas para el cristal A con diferentes ritmos de descenso de la temperatura, y como referencia se ha representado tambien una curva de calentamiento.

En las figuras III-27 y III-28 se muestran los valores del incremento frente al ritmo de modificiación de la temperatura en procesos de enfriamiento y calentamiento.Para procesos de calentamiento el salto en el calor especifico es constante y su valor no depende del ritmo de variación de la temperatura.Por el contrario en los procesos de enfriamiento C-Co depende del ritmo de modificación de la temperatura.Para velocidades superiores a .2 K/h el salto tiende a un valor constante mientras que para velocidades menores a .2 K/h el valor del salto decrece acusadamente a medida que la velocidad disminuye hasta alcanzara valores muy próximos a los correspondientes al calentamiento.El error estimado en C-Co es del 10%

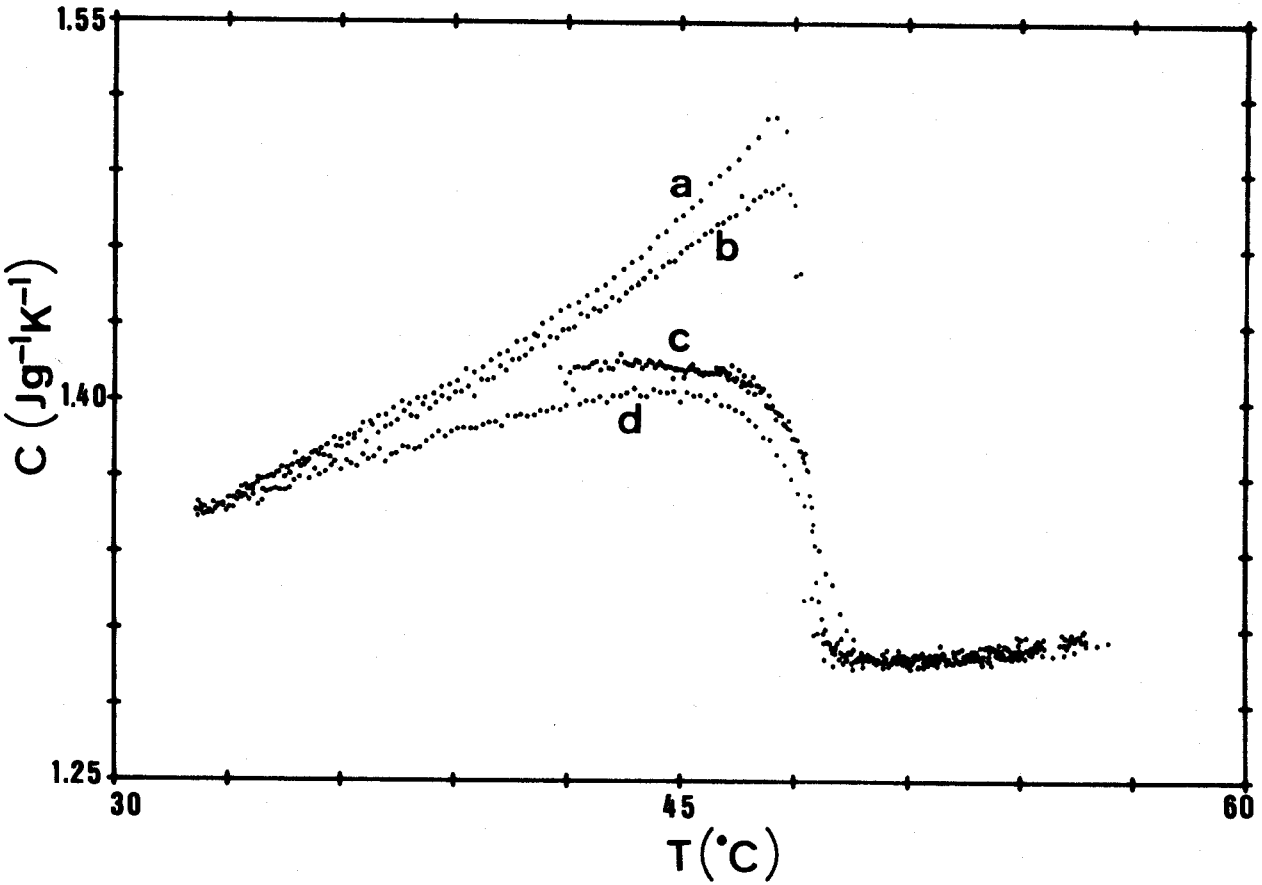


Figura III-26.-Variación del calor específico con dT/dt.
a=-.52 K/h. b=-.24 K/h. c=-.06 K/h. d=+.3 K/h

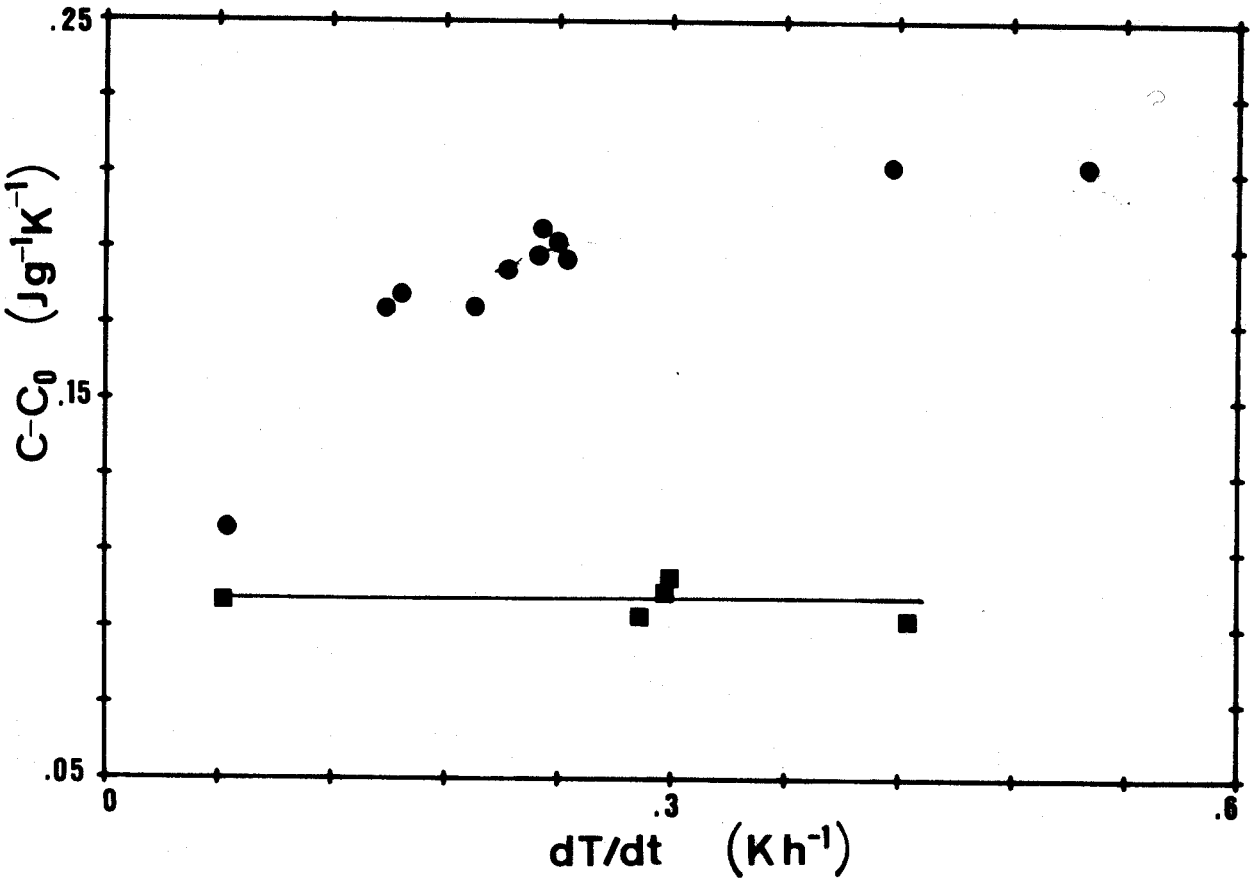


Figura III-27.-Salto del calor específico (C-Co).Muestra A.
■) Calentando. ●) Enfriando.

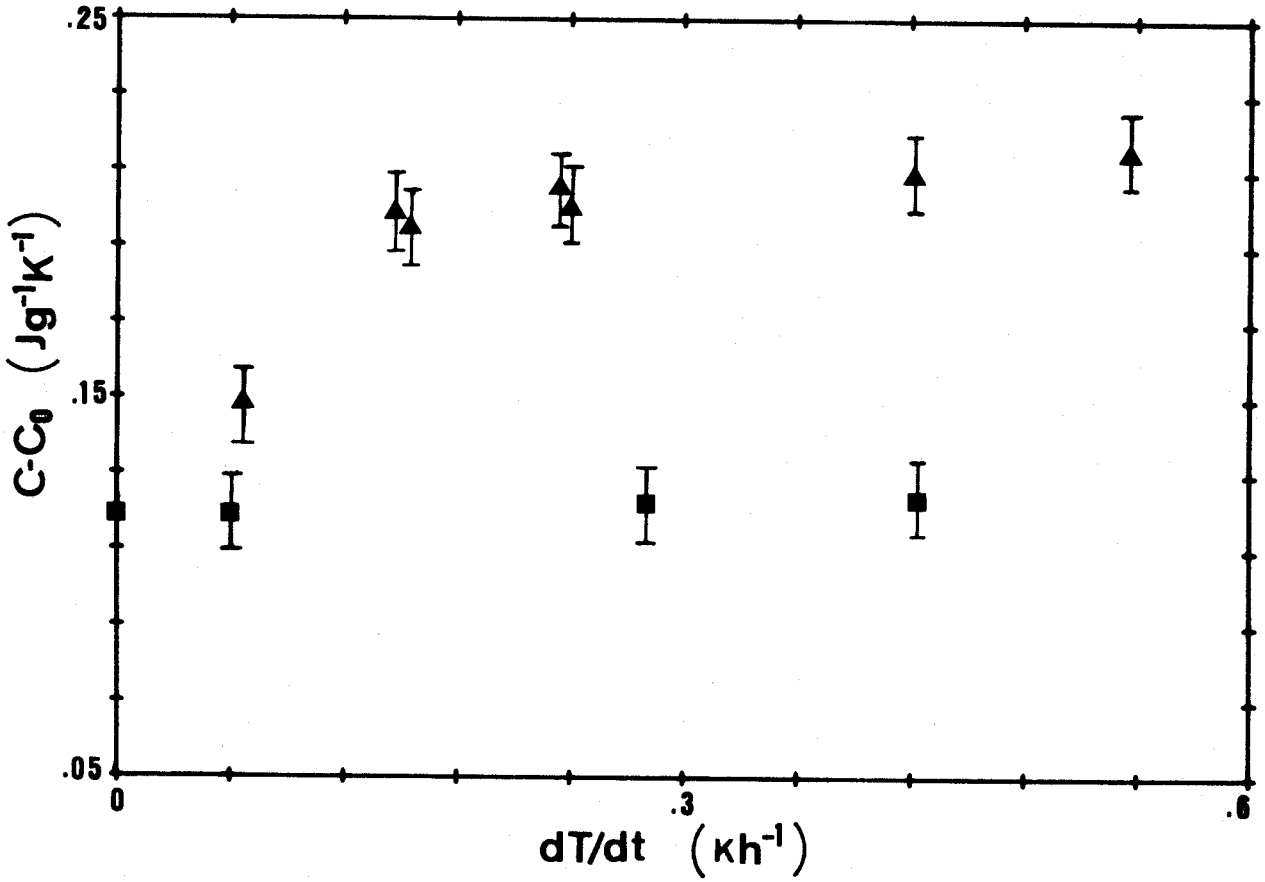


Figura III-28.-Salto del calor específico (C-Co).Muestra DB.
■) Calentando. ▲) Enfriando.

III.6.2 HISTERESIS TERMICA Y RELAJACION DEL CALOR ESPECIFICO

De las anteriores experiencias resulta claro que los procesos de calentamiento corresponden a estados del cristal más estable que los de enfriamiento.Si los procesos de enfriamiento son procesos metaestables es de esperar que tales estados evolucionaran hacia estados de equilibrio con el paso del tiempo.

En la gráfica III-29 se representa el conjunto de experiencias realizadas con las muestras A y DB.El proceso 1-3 es la curva de calentamiento ya descrita con anterioridad.Desde 3-1 el sistema se enfría a una velocidad distinta de 0 pero cuando se alcanza el punto 4 (corresponde a una temperatura aproximada de 46° C) mantenemos la temperatura constante.Esto se consigue disipando en el sistema multicapa del calorímetro.La temperatura no se consigue estabilizar exactamente pero el ritmo de dT/dt se logra disminuir aproximadamente a la décima parte (.001 K/h).

Durante el proceso de mantener la temperatura constante se realizan medidas del calor específico en función del tiempo.Como se observa el calor específico disminuye su valor paulatinamente hasta alcanzar el valor correspondiente a esa temperatura en un proceso de calentamiento.La "caída" del calor específico no se observa en los procesos de calentamiento y el valor de C permanece constante con el tiempo,en cambio en los procesos de enfriamiento puede ajustarse a una exponencial del tipo:

$$C - c^{\star} = A.\exp(-t/u)$$

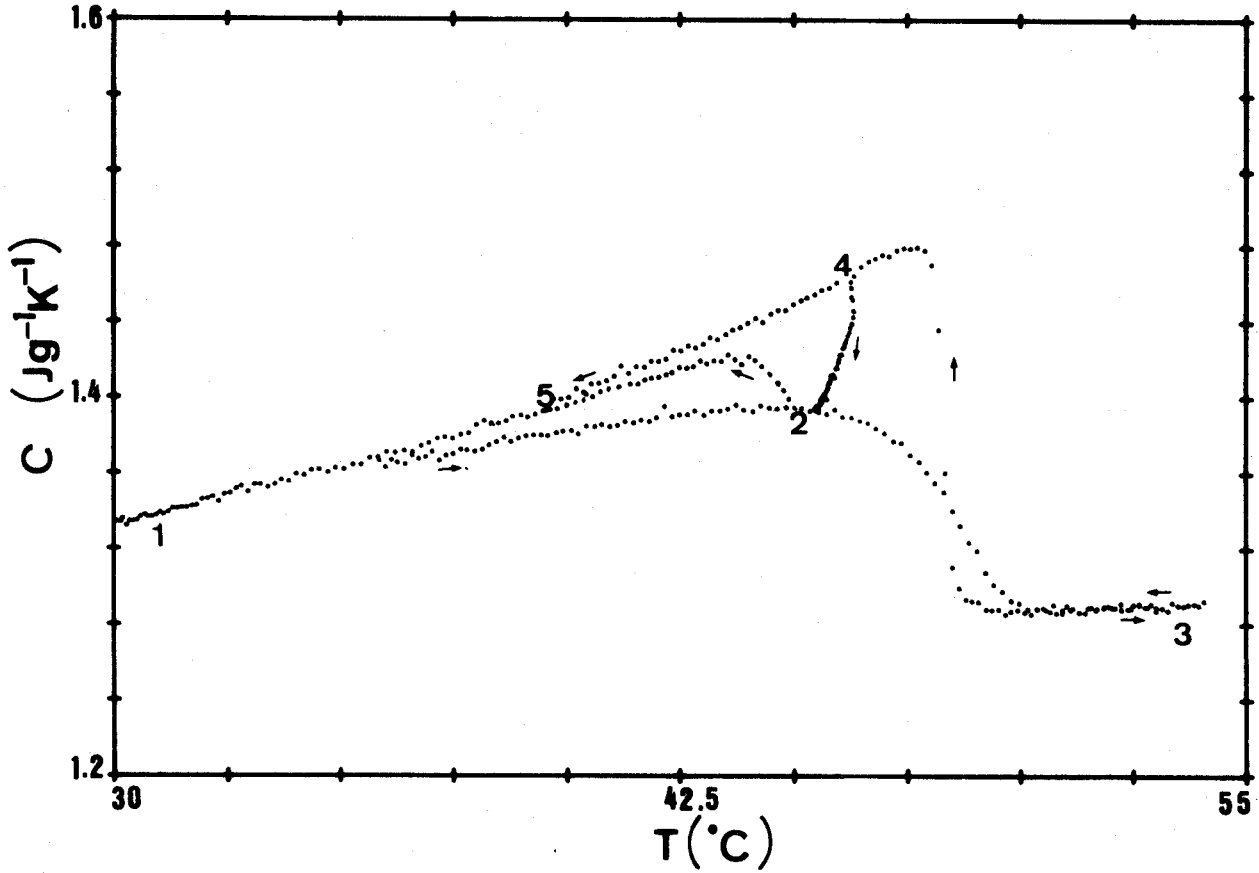


Figura III-29.-Histéresis térmica del calor específico del LATGS.

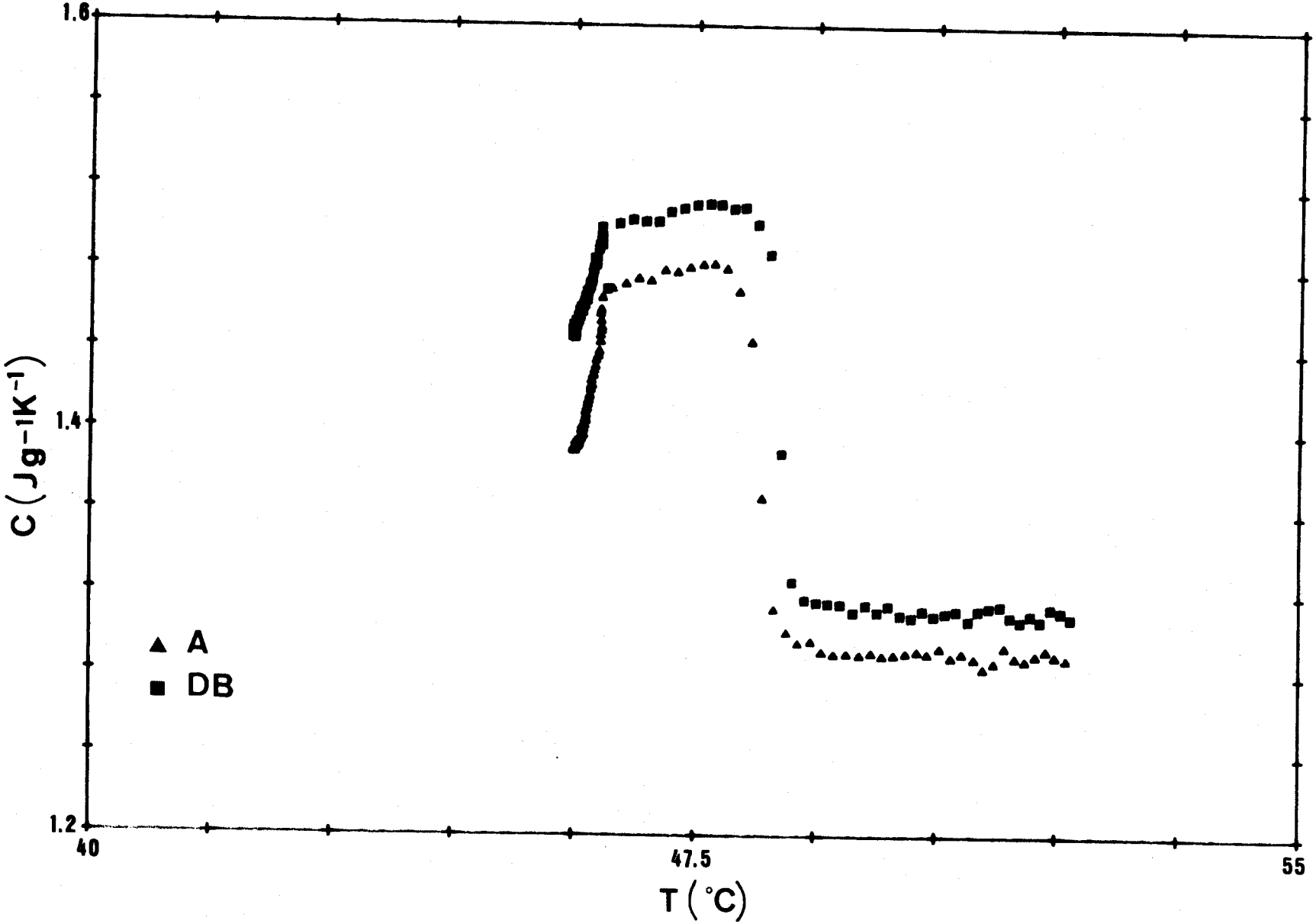


Figura III-30.-Curva de la caída del calor específico en un proceso de enfriamiento.(Se encuentran desplazadas para observarlas mejor).

c* es el valor del calor especifico a la temperatura de parada que corresponde a la curva de calentamiento,A es una constate y u es el tiempo de relajación del proceso.

Podemos ver en la figura III-31 para dos experiencias distintas la recta log(C-c*) frente al tiempo.

Los tiempos de relajación de estos procesos se muestran en la tabla III-3 y son del orden de las 14 h.

Continuando con la gráfica III-29, una vez en el punto 2 se puede aumentar la temperatura y seguiríamos por el trayecto 2-3 y si se enfría se hace por el 2-5.

TABLA III-3

N exp.	x100 (K/h) dT/dt	(horas) A	u	DB	(°C) To
1	2.2	16.0	20.9		46.0
3	1.0	13.7	15.0		46.2
4	1.5	13.0	14.5		45.1

To es la temperatura media durante la parada.

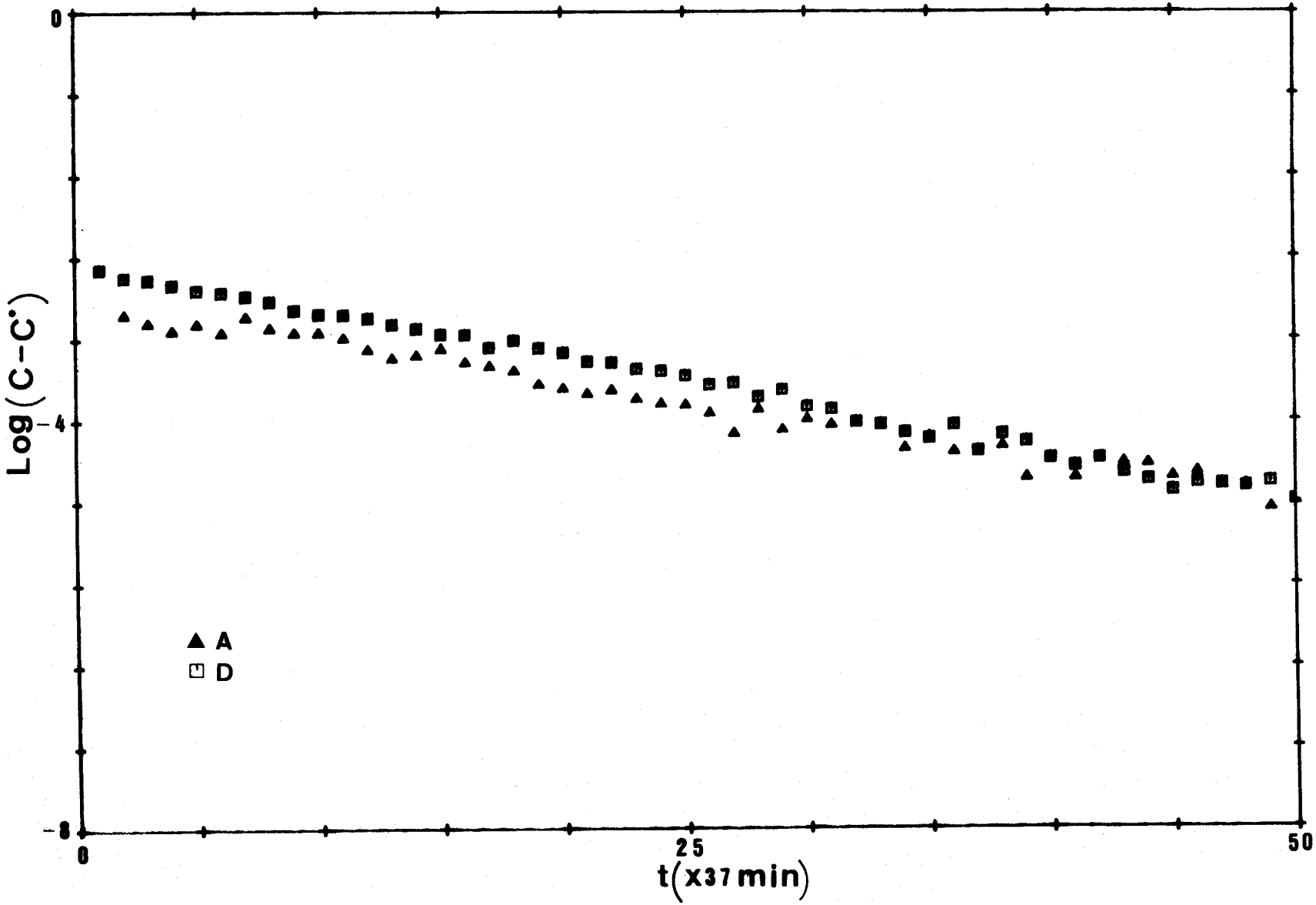


Figura III-31.-Log(C-c*) frente al tiempo.

III.6.3 CALOR ESPECIFICO Y CAMPO ELECTRICO APLICADO

La dependencia del calor específico con el campo sólo se estudia en la muestra DB.Los campos aplicados son +400,+200,-200 y -400 V/cm.En la aplicación del campo se calienta la muestra hasta 70° C y se mantiene en la fase paraeléctrica durante 24 h a partir de entonces comienza el proceso de medida durante el que el se mantiene el campo aplicado a la muestra.

La velocidad del proceso es la misma en todas ellas para evitar su influencia como ya hemos visto en el salto del enfriamiento.La curva que se presenta en la figura III-**32** es la de +200V/cm y el comportamiento calentamiento- enfriamiento es el mismo al observado cuando el campo es nulo.En las figura III-**33** y III-**34** hemos desglosado los calentamientos de los enfriamientos y la escala se ha amplificado en el calentamiento para apreciar mejor las diferencias.

Los valores del salto del calor específico en función del campo aplicado se ven en la gráfica III-**35**.El valor del salto es casi constante en los procesos de calentamiento.En los enfriamientos se observa un mayor incremento para el valor de +200 V/cm.Para el campo -400 V/cm hay una inversión en el sentido que los valores calentando son mayores que enfriando.

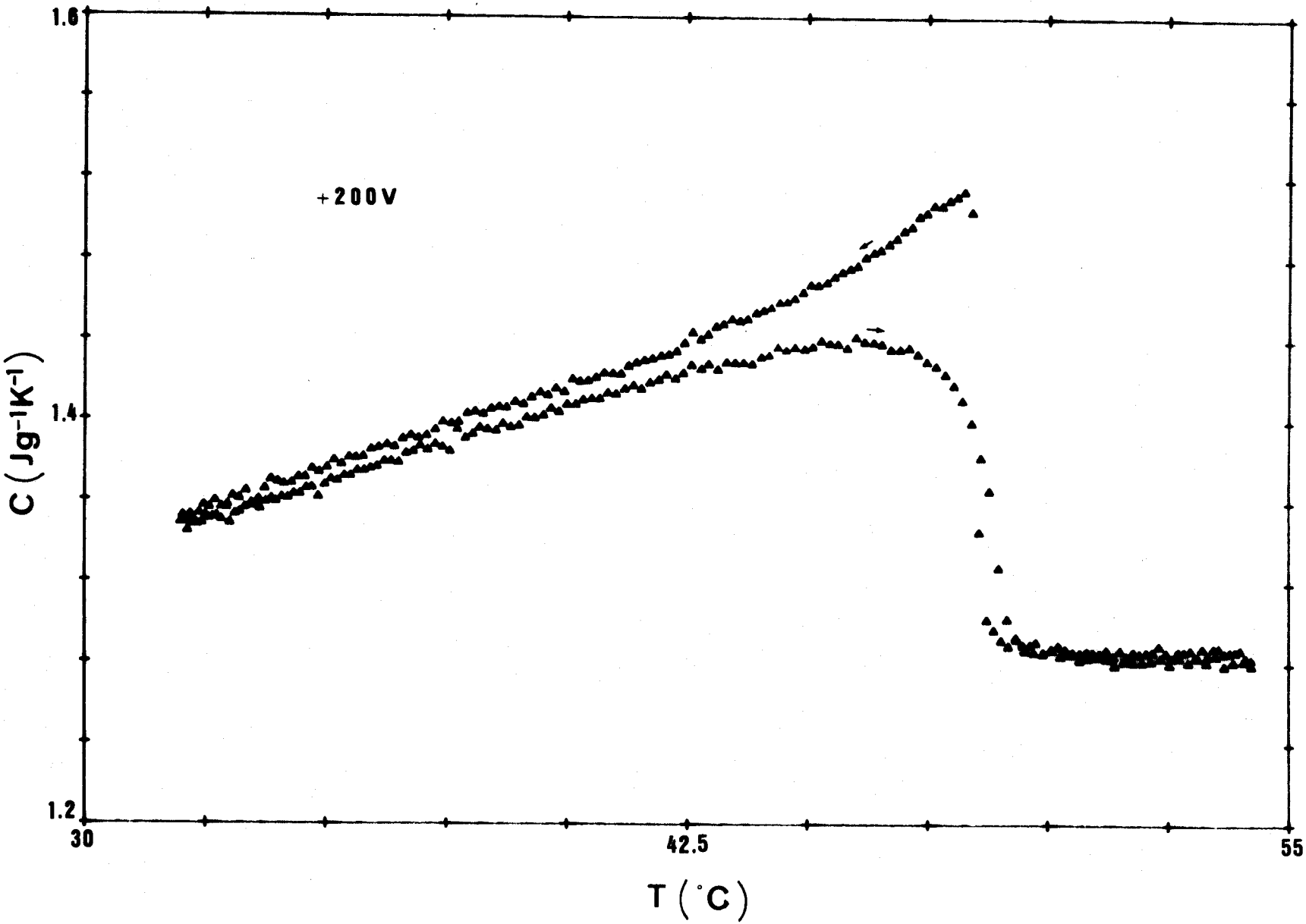


Figura III-32.-Calor específico del LATGS con un campo aplicado de +200 V/cm.Muestra DB.dT/dt = 0.25 K/h.

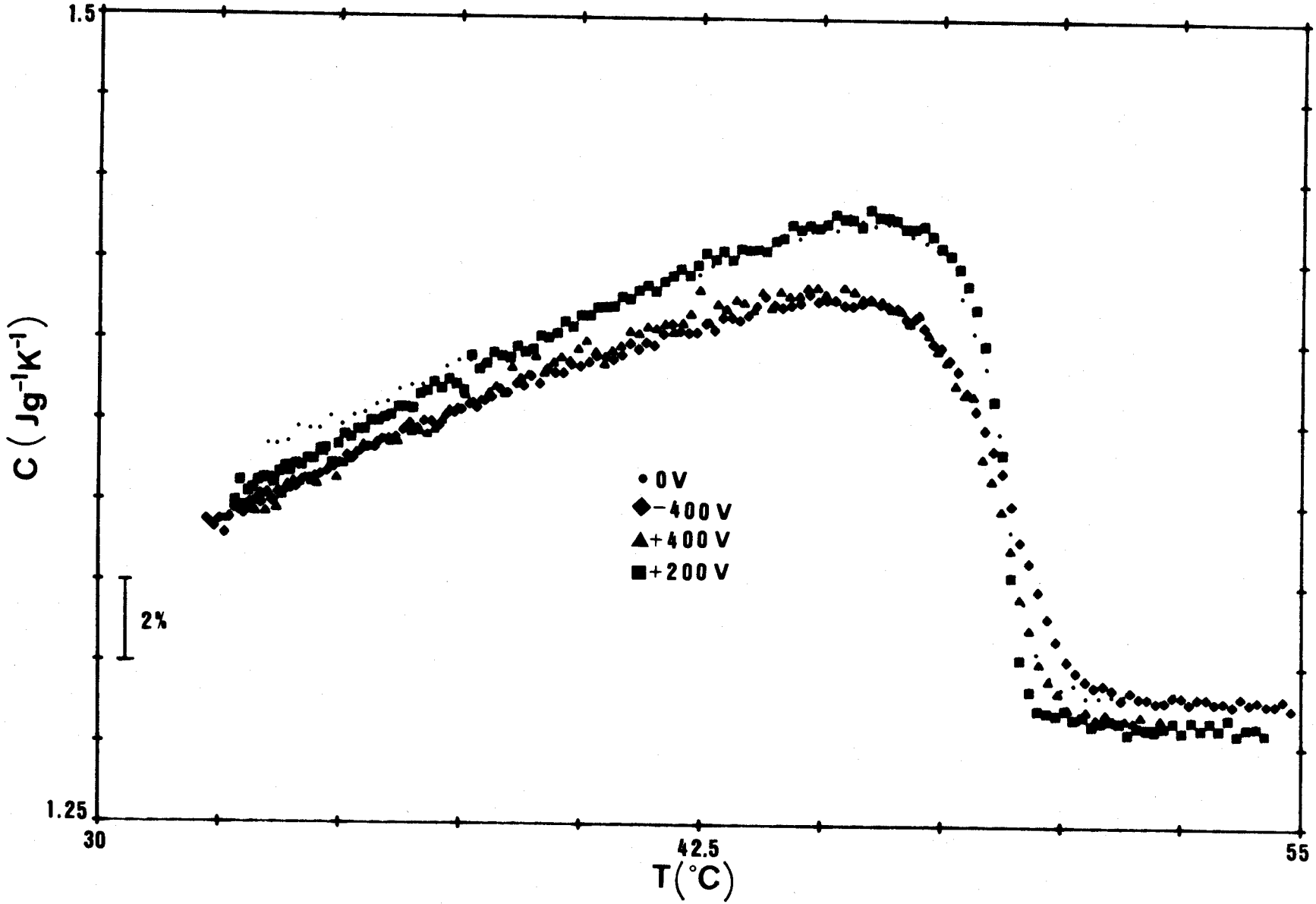


Figura III-33.-Calor específico del LATGS con diversos campos eléctricos aplicados.Proceso de calentamiento. dT/dt = 0.25 K/h.

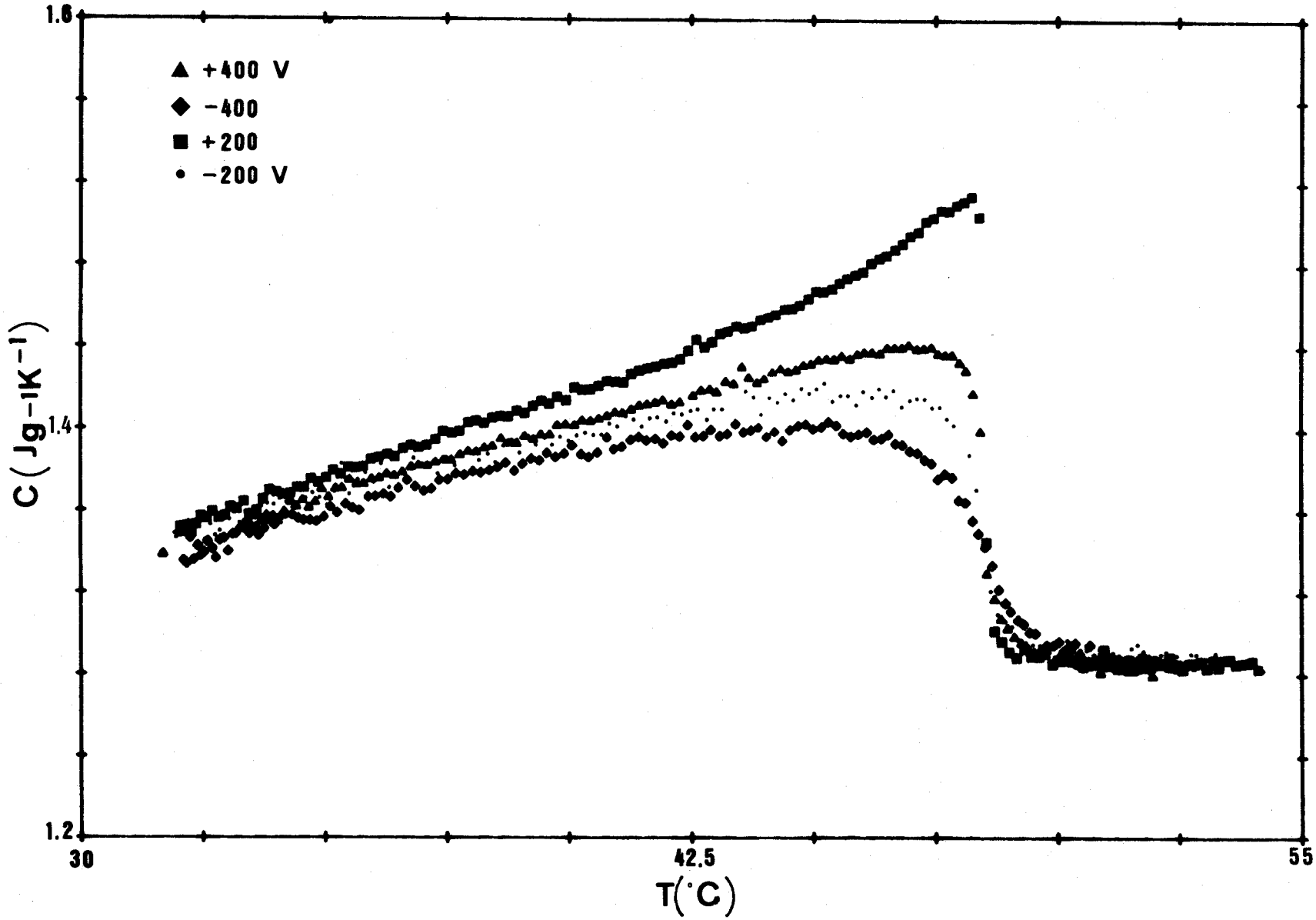


Figura III-34.-Calor específico del LATGS con diversos campos eléctricos aplicados.Proceso de enfriamiento. dT/dt = -0.25 K/h.

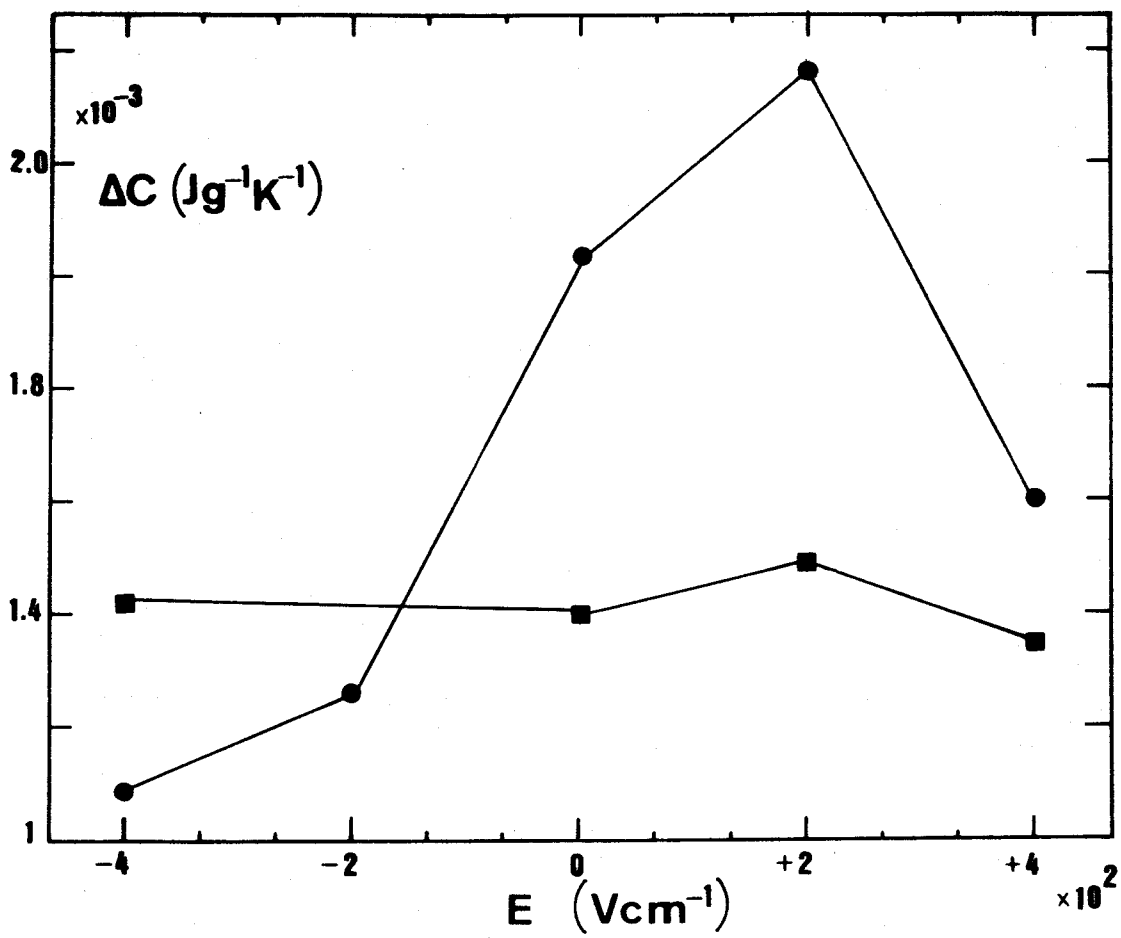


Figura III-35.-Salto del calor específico en LATGS frente al campo eléctrico aplicado.

III.6.4 DISCUSION

Los resultados obtenidos del calor especifico muestran que los procesos de calentamiento son más estables,presentan menos modificiación respecto al ritmo de variación de la temperatura y del campo eléctrico,que los de enfriamiento.Son por tanto los procesos de calentamiento los que corresponden a estados de equilibrio del sistema.En los procesos de enfriamiento el sistema se comporta como si estuviera en un estado metaestable con largos tiempos de relajación.

Para muestras de LATGS y LATGS+iones metálicos no existen trabajos en este sentido y en cualquier caso el comportamiento que se encuentra no presenta grandes modificaciones calentando y enfriando.Una posibilidad a tener en cuenta es que las muestras analizadas en esta memoria poseen campos internos,obtenidos a partir de las medidas del ciclo de histéeresis,que son muy pequeños comparados con los campos que obtienen otros autores creciendo a partir de disoluciones con el mismo contenido de alanina.

Para el TGS puro ,Gavrilova (1977) y Strukov (1980) han encontrado un comportamiento parecido pero en un rango de sólo unas décimas de grado alrededor de la transición. Los cristales que presentan una curva del calor especifico en forma de escalón se asocian a cristales de mejor calidad que los que presentaron una transición picuda.

El origen de este comportamiento tan diferente calentando y enfriando se ha sugerido,(Strukov,1980),que se debe al proceso de formación y evolución de los dominios en la transición.

Con lo anterior parece claro que el responsable de los fenómenos de histéresis observados en LATGS se deben a la evolución de los dominios formados durante el proceso.La formación de los dominios tiene lugar en las proximidades dónde se encuentran defectos e irregularidades en la red cristalina (Nakatani,1985).Esta distribución de defectos proporciona al cristal un esqueleto que le permite reconstruir la estructura de dominios en los mismos lugares cuando se realiza distintas excursiones através del punto de Curie.La estructura de dominios formada inicialmente no corresponde con el valor mínimo de la energía libre,(Jona,1962) y el estado del cristal es metaestable.

El campo interno creado por los defectos tiene dos componentes,(Lines-Glass, 1980),:

$$E = E1+E2 \qquad E1 = N\cdot\Delta\mu/ee_o \qquad E2 = N.\sum_i q\cdot x_i\ /ee_o$$

N es el número de defectos por unidad de volumen,eeo es la constante dieléctrica del cristal sin defectos.

El es la componente del campo debida al cambio del momento dipolar ($\Delta\mu$) en el lugar del defecto y E2 es la componente del campo debida al desplazamiento (xi) de la carga (qi) que tiene lugar alrededor del defecto.

Novik (1985) ha demostrado que para cristales de LATGS la componente E2 del campo es muy superior a El.El campo interno en los cristales de LATGS tienen un origen mecánico y es el estado mecánico el responsable de la estabilidad de dicho campo . Además el estado mecánico viene influenciado por la estructura de dominios del cristal y por los efectos de anclado de dominios por efecto piezoeléctrico, (Mitsui,c.III, 1976),y por interacción entre los dominios y los defectos presentes en el cristal,(Fuente,1984).

Como el campo interno puede considerarse como un parámetro fenomenológico que refleja todos los factores microscópicos que conducen a un estado de unipolaridad,(Khasinevich,1983), podemos representar al campo interno como suma de dos términos: un primer término que representa el campo de deformaciones originado por la alanina y un segundo término que refleja la contribución de los dominios y otros defectos al campo interno. Tal como se expuso cuando presentamos las medidas del coeficiente piroeléctrico la dinámica de los dominios calentando y enfriando es completamente diferente dando lugar al diferente campo interno que se observa en ambos procesos.Este segundo término es el que se modifica en los procesos de calentamiento y enfriamiento. Los valores del salto del calor especifico nos permiten calcular el valor del campo interno en el cristal,teniendo en cuenta que en el TGS (Ramos,1980),el valor del salto está linealmente relacionado con el campo eléctrico externo de la siguiente forma:

$$\Delta C = \Delta Co - 1.11 \times 10^{-4} . E$$

ΔCo es .28 J/gK.

Los diferentes valores del campo interno que se obtienen en los procesos de calentamiento y enfriamiento se representan en la gráfica III-**36**.

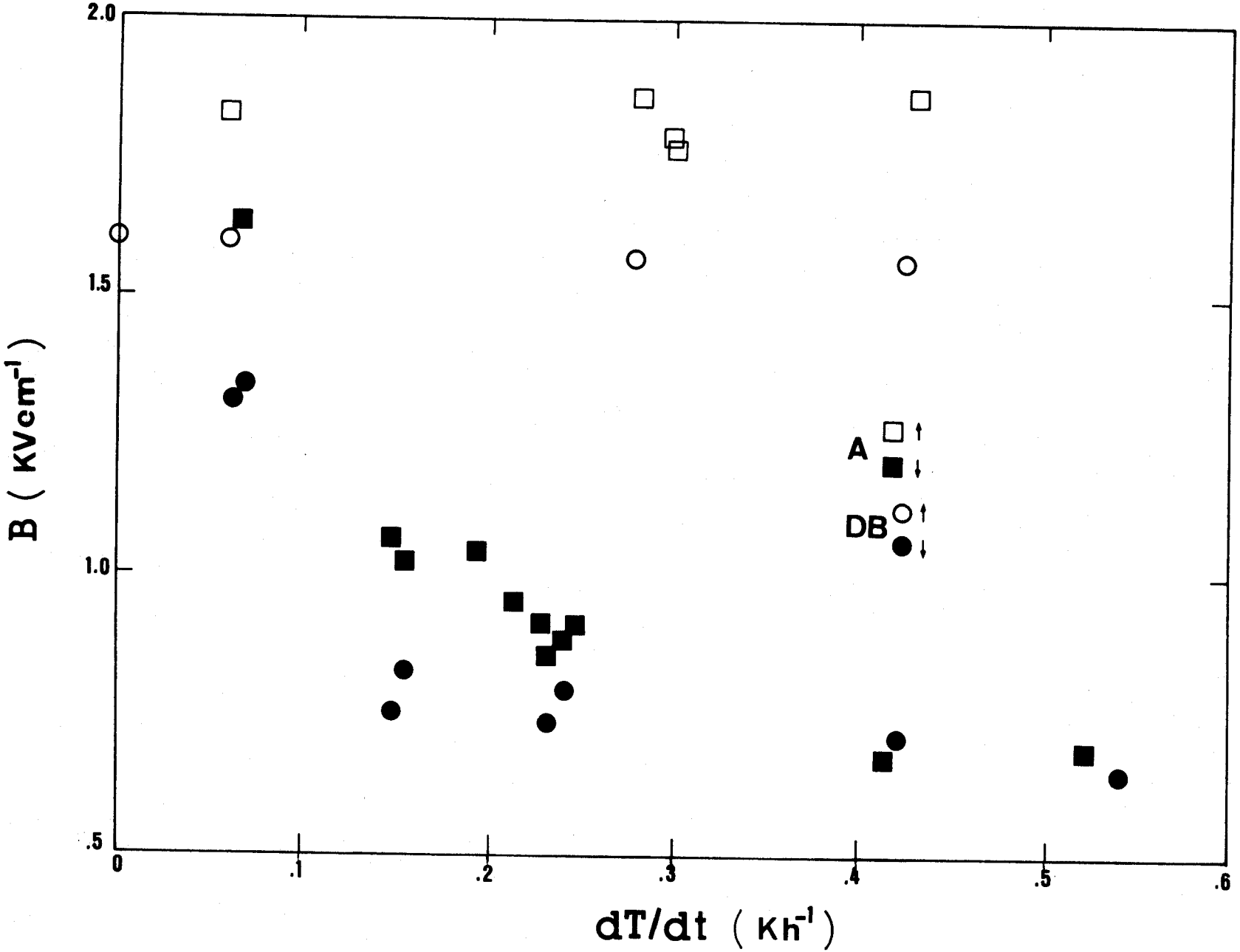


Figura III-36.-Campo Bias obtenido a partir del salto del calor específico.

III.7 MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA

Las medidas de la conductividad térmica se realizan simultaneamente a las de calor especifico.Las muestras que han sido estudiadas son A,B y DB. En la gráfica III-37 se representan los valores obtenidos para la muestra A.

La conductividad tiene un comportamiento prácticamente constante y no se modifica apreciablemente en la zona crítica.El valor obtenido (.44 J/m.s.K) es menor que el que se obtiene para el TGS con el mismo sistema experimental (.50 J/m.s.K).

No se observa variaciones en los procesos de calentamiento y enfriamiento en la conductividad.

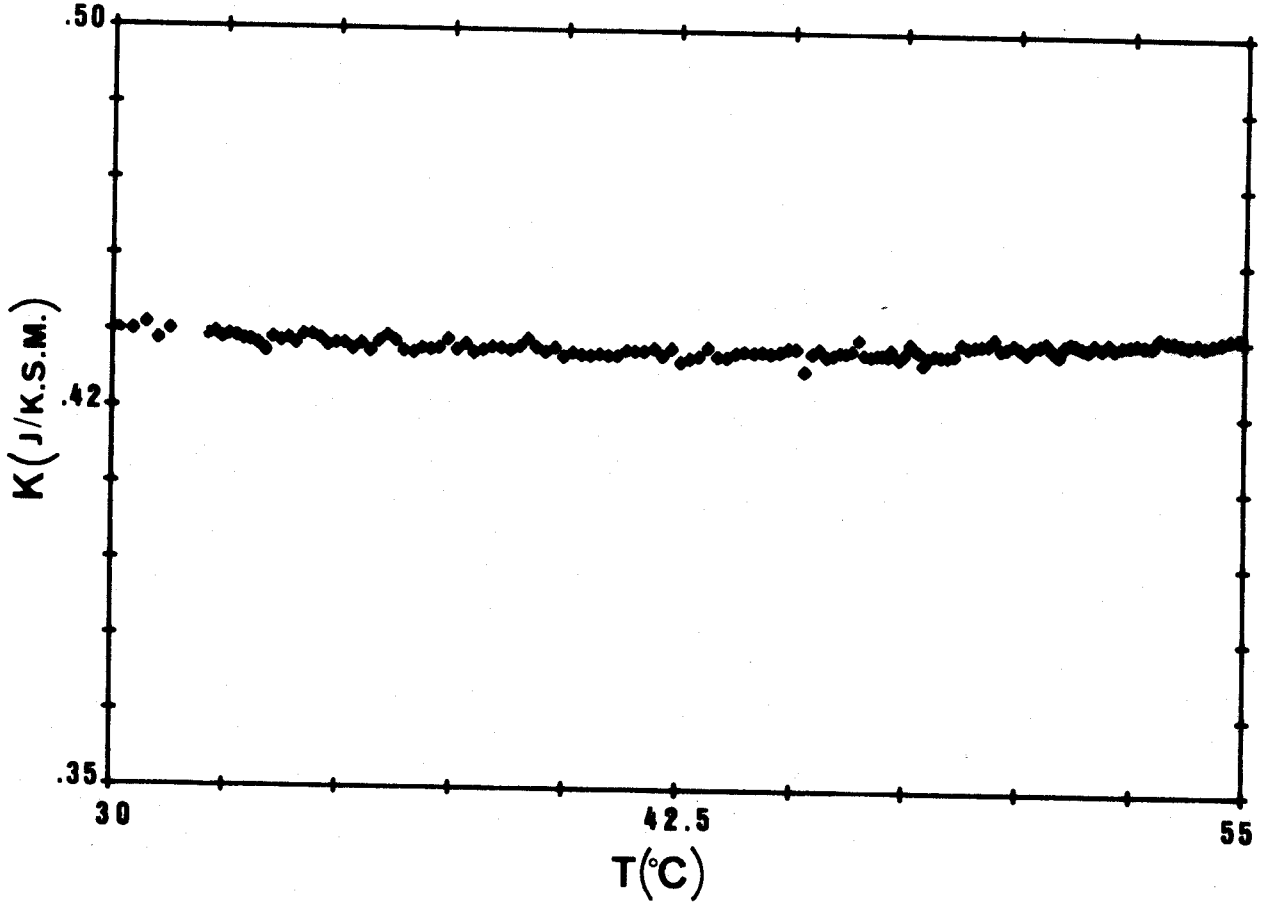


Figura III-37 -Conductividad térmica del LATGS.Muestra A.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se presenta un nuevo dispositivo para el crecimiento de cristales en disolución,basado en el método del disco rotante y en el que se han introducido las siguientes modificaciones:

   a) Movimiento vertical de la semilla junto con un movimiento de rotación en ambos sentidos.

   b) Eliminación de los gradientes verticales de temperatura y alta estabilidad en su regulación.

2. Se han crecido en este dispositivo unos 20 cristales de TGS dopados con diferentes proporciones de L-alanina con diferentes hábitos de crecimiento. Se ha demostrado que el responsable del diferente hábito de crecimiento es el estado de polarización del gérmen.

3. Se realiza un estudio estático de la estructura de dominios en los cristales de LATGS mediante ataque químico de la superficie perpendicular al eje ferroeléctrico. Las muestras de mayor contenido en alanina presentan claras diferencias entre el extremo positivo y negativo de la polarización. La cara positiva es una superficie suave en la que aparecen alineaciones de pequeños dominios elípticos negativos.La cara negativa se presenta como una zona empedrada y más irregular a medida que aumenta el contenido en alanina de la muestra.

4. Se ha medido la deformación de los cristales de LATGS de modo dinámico en distintas condiciones (muestras en estado virgen,rejuvenecidas, cortocircuitadas y polarizadas) con un sistema Perkin-Elmer TMS-2.Se encuentra que en los procesos de enfriamiento la curva de la dilatación presenta una transición picuda a una temperatura determinada mientras que en los calentamientos la transición se extiende en un intervalo de temperaturas.Este intervalo depende de la velocidad del proceso de calentamiento. Además se tiene que el salto del coeficiente de dilatación ,para la temperatura crítica,es menor en los procesos de calentamiento que en los enfriamientos.

5. Se ha medido la constante dieléctrica con un campo aplicado de 1V y una frecuencia de 1KHz encontrándose que el valor del máximo de la constante dieléctrica disminuye con el contenido en alanina de las muestras y que la inversa de la constante dieléctrica presenta un comportamiento lineal con T-To tanto en la zona ferroeléctrica como en la paraeléctrica.El cociente entre ambas pendientes es mayor que el valor teórico de 2,lo que se asocia con un efecto de anclado de dominios en la zona ferroeléctrica.

6. A partir de las medidas del ciclo de histéresis se han obtenido el campo Bias,el campo coercitivo y la polarización.De las medidas del campo Bias en distintas zonas de un mismo cristal se deduce que la alanina no se distribuye de manera uniforme en el cristal. En las medidas en régimen dinámico se encuentra que el campo Bias se hace nulo en las proximidades de la temperatura crítica mientras que el campo coercitivo aumenta su valor hasta un valor constate.

7 Se ha construido una célula para las medidas del coeficiente piroeléctrico (p) de manera dinámica.Se ha medido p en tres muestras por un método dinámico y otro calorimétrico.La temperatura a la que aparece el máximo del coeficiente piroeléctrico se encuentra desplazada .7 K entre la curva calentando y enfriando. En las medidas calorimétricas de p se presenta una manera alternativa de obtener el campo interno que actúa en el cristal calculando el valor del campo que hace nulo a p.

8. Se ha medido el calor específico (C) con y sin campo eléctrico externo aplicado en tres muestras calentando y enfriando ,con un sistema experimental basado en la calorimetría de flujo. Al igual que en las otras medidas realizadas,a excepción de la conductividad térmica,se encuentran fenómenos de histéresis térmica. Los valores de C obtenidos calentando corresponden a una situación de equilibrio y C no muestra procesos de relajación.Por el contrario en los procesos de enfriamiento se encuentra que manteniendo la temperatura constante el calor específico presenta una relajación de tipo exponencial.

9. El salto del calor expecífico en la transición depende del ritmo de descenso de temperatura en los procesos de enfriamiento mientras que en los procesos de calentamiento el salto tiene un valor constante. Se encuentra que el campo interno que actúa en el cristal en el calentamiento es superior al valor que se obtiene en el enfriamiento.

10. Los resultados obtenidos de las diversas medidas se interpretan considerando que el campo interno que actúa en el cristal tiene dos contribuciones: una que depende del contenido en alanina de la muestra y otra que depende de la cinética de los dominios y de su interacción con los defectos presentes en el cristal.

Apéndices

APENDICE A

ORIENTACION EN TGS Y ATGS

La estructura del TGS ha sido estudiada por varios autores con detalle,Wood (1957),Hoshino (1959),Konstantinova (1959),Ikeda (1962),Itoh y Mitsui (1973), Fletcher (1976) y Brezina (1984).En lo que sigue identificaremos a cada autor por sus iniciales.

La orientación en los cristales de TGS se hace asociando los correspondientes índices de Miller a las caras del cristal.Para esto se necesita en primer lugar introducir un sistema cristalográfico de ejes.El sistema utilizado por cada autor es diferente,lo que ha dado lugar a confusiones,(Brezina,1985).

En la figura A-I se representa la cara de exfoliación (perpendicular al eje b) de un cristal de TGS y las distintas orientaciones utilizadas.

En el sistema de Wood (W) se determinan los ejes cristalográficos a partir de la forma del macrocristal.El sistema de ejes es directo y las dimensiones de la celda elemental son:

$a=9.15\,\AA$ $b=12.69\,\AA$ $c=5.73\,\AA$ $\beta = 105^\circ\ 40'$

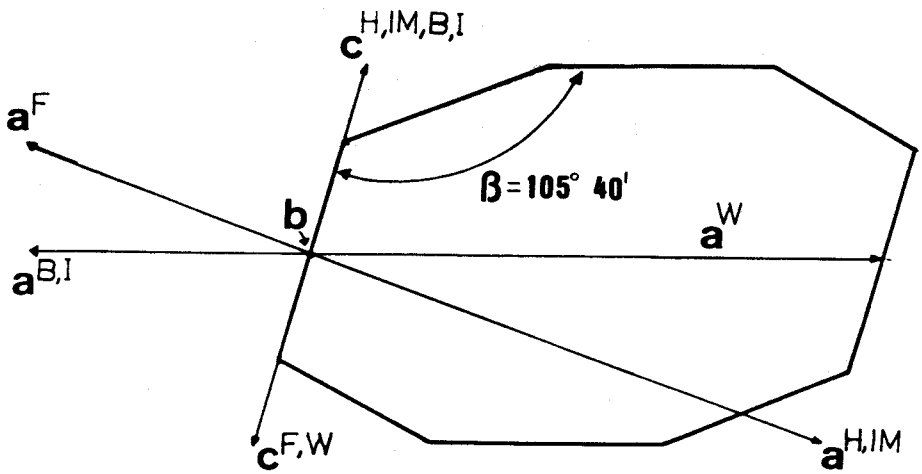


Figura A-1.-Las diferentes orientaciones en TGS.

Las relaciones entre las diversas traslaciones primitivas son:

$$\mathbf{a}^{H} = \mathbf{a}^{W} + \mathbf{c}^{W} = -\mathbf{a}^{F} = \mathbf{a}^{IM} = -(\mathbf{a}^{IT} + \mathbf{c}^{IT}) = -(\mathbf{a}^{B} + \mathbf{c}^{B})$$

$$\mathbf{b}^{H} = \mathbf{b}^{W} = -\mathbf{b}^{F} = \mathbf{b}^{IM} = \mathbf{b}^{IT} = \mathbf{b}^{B}$$

$$H \quad W \quad F \quad IM \quad IT \quad B$$
$$c = -c = -c = c = c = c$$

No se muestra la orientación dada por Konstantinova. Este autor utiliza un sistema ortogonal de ejes en el que se tiene:

$$K \quad F \qquad K \quad H$$
$$Y = b \quad ; \; Z = c$$

El eje X forma un ángulo de $15^{\circ}40'$ con a.

Además las distintas elecciones de ejes son tambien diferentes respecto a la correlación que existe entre el sentido del eje b y el de la polarización espontánea.En el sistema de Wood se toma b en sentido contrario al de la Polarización espontánea.

APENDICE B

EFECTOS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS

Las relaciones que existen entre las propiedades elásticas,dieléctricas y térmicas se pueden visualizar con el esquema que se muestra en la figura B-1 debido a Heckmann.

X representa la tensión mecánica,E el campo eléctrico,S la entropía, x deformación,P polarización y θ temperatura.Estas magnitudes se relacionan entre sí a través de los coeficientes apropiados,algunos de los cuales se puede observar en la figura. En este esquema sólo se tienen en cuenta los efectos lineales entre las magnitudes representadas. Las nueve líneas que hay representan efectos "primarios".Así por ejemplo un campo eléctrico origina una tensión mecánica por efecto piezoeléctrico:

$$X = d.E$$

dónde d representa la constante piezoeléctrica apropiada. Para que tenga lugar un proceso,además de ir por una de las nueve líneas directas,puede llegarse dando un rodeo,siempre y cuando no se anule ninguno de los coeficientes que relacionan unas magnitudes con otra.Este tipo de efectos se denominan "secundarios". Por ejemplo una modificación de la temperatura origina una modificación de la polarización por efecto piroeléctrico.Este es un efecto directo.Pero tambien la modificación de la temperatura origina una deformación del cristal,por efecto de la dilatación térmica,que a su vez provoca una modificación en la polarización.Este otro tipo de efecto es el efecto piroeléctrico secundario.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
BIBLIOTECA
FACULTAD DE FISICA

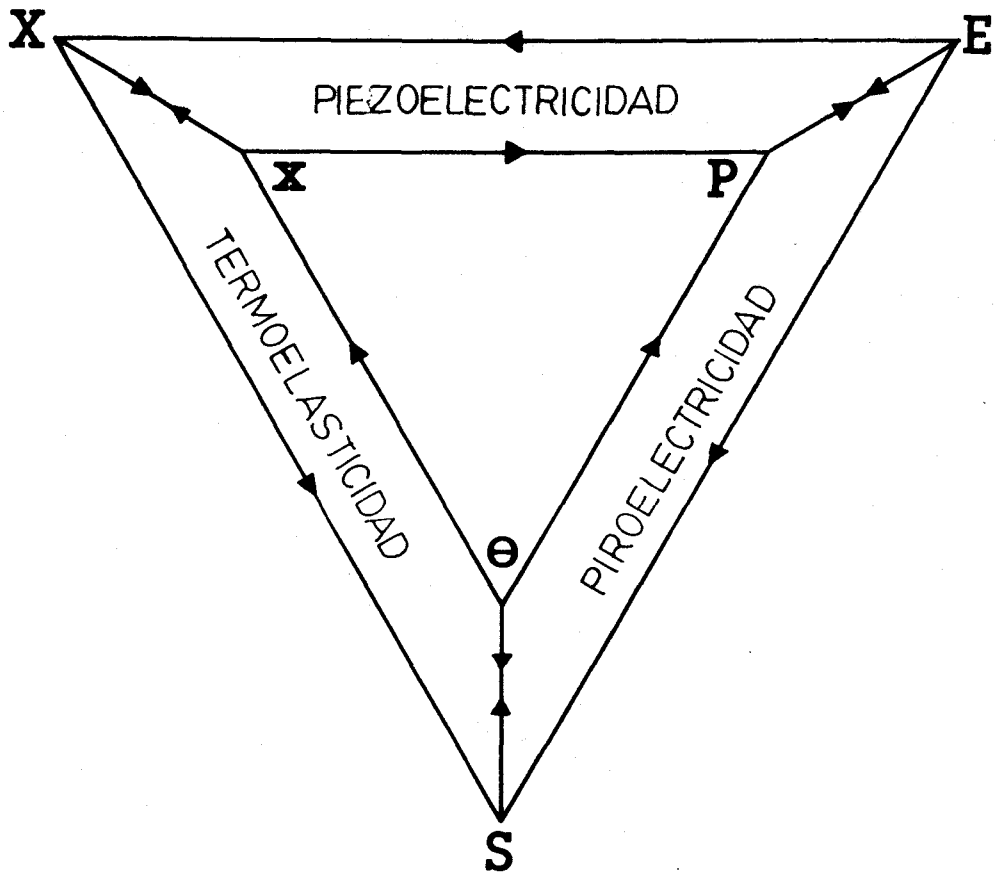


Figura B-1.-Esquema de Heckmann.

Bibliografía

ABASS A.K., AL-EITHAN F. y MISHO R.H. Phys. Stat. Sol. 89, 225 (1985).

ALEMANY C., MENDIOLA J., JIMENEZ B. y MAURER E. Ferroelectrics 5, 11 (1973).

BIEDRZYKI K. Phys. Stat. Sol. 93, 503 (1986).

BINGGELI B. y FATUZZO E., Journal of Applied Physics 36(4),1431 (1965).

BHALLA A.S. y CROSS L.E.,Ferroelectrics.38,935 (1981).

BHALLA A.S.,FANG C.S.,CROSS L.E. y YAO XI. Ferroelectrics.54,151 (1984).

BREZINA B. y HAVRANKOVA M., Crystal Res. Technol. 20(6),787 (1985).

BREZINA B. y HAVRANKOVA M., Crystal Res. Technol. 20(6),781 (1985).

BREZINA B. y HAVRANKOVA M.,Ferroelectrics Letters 4, 81 (1985).

BRIAN R.P., Crystal Growth 395-529.

BYE K.L. y KEVE E.T. Ferroelectrics 4, 87 (1972).

BYE K.L., WHIPPS P.W. y KEVE E.T.,Ferroelectrics.4,253 (1972).

BYE K.L., WHIPPS P.W., KEVE E.T. y JOSEY M.R., Ferroelectrics 11,525 (1976).

CADY W.G.,"Piezoelectricity",v.I y II,Dover Publi.Inc.,New York (1946).

CALLABY D.R., Journal of Applied Physics 36(9),2751 (1965).

CERRO J.del y RAMOS S. ,Jap.Jour.Appl.Phys.,24(2),341,(1985).

CERRO J.del,J.Phys.E,Sci.Instum.,20,(1987).

CERRO J.del,RAMOS S. y SANCHEZ J.M. ,J.Phys.E,Sci.Instrum.,20,(1987).

CHAN DINH TRAN, GERBAUX X. y HADNI A., Ferroelectrics 33,31 (1981).

CHANUSSOT G. y MALEK Z. ,C.R.Acad.Sc.Paris,t.270,ser.B,844 (1970).

CHOE H.M.,JUDY J.H. y VAN DER ZIEL A. .,Ferroelectrics.15,181 (1977).

CHYNOWETH A.G.,Phys. Review.117 (5),1235 (1960).

CHYNOWETH A.G., Journal of Applied Physics 30(3),280 (1959).

CHYNOWETH A.G. y ABEL J.L. Journal of Applied Physics 30(7), 1073 (1959).

DEGUCHI K.,Jour.Phys.Soc.Japan 47(1),153 (1979).

DEGUCHI K. y NAKAMURA E.,Phys.Lett. 60A(4),351 (1977).

DROUGARD M.E. y LANDAUER R., Journal of Applied Physics 30(11),1663 (1959).

DROZHDIN S.N., KAMYSHEVA L.N. y LIBERMAN Z.A.,Physica Status Solidi.(a) 94,K69 (1986).

EMA K. y otros,J.Phys.Soc.Japan Lett. 46(1) 347 (1979).

EHSES K.H. y MUSER H.E.,Ferroelectrics 12,247 (1976).

EHSES K.H.,MEISTER H. y ZEYEN C.,Ferrroelectrics 20,287 (1978).

EHSES K.H.,Ferroelectrics 25,573 (1980).

EHSES K.H. y WERN H.,Ferroelectrics 54,277 (1984).

EISNER J. Phys.Stat. Sol. (a)43, K1 (1977).

FATUZZO E. y MERZ W.J. Physical Review 116(1), 61 (1959).

FATUZZO E. y MERZ W.J.,"Ferroelectricity",North Holland Publ.Co.,Amsterdam (1967).

FEDOSOV V.N.,SIDORKIN A.S.,MILOVIDOVA S.D. y KAMYSHEVA L.N.,Sov.Phys. Cristallogr.26(1),115 (1981).

FLETCHER S.R., KEVE E.T. y SKAPSKI A.C., Ferroelectrics 14,775 (1976).

FLETCHER S.R., KEVE E.T. y SKAPSKI A.C., Ferroelectrics 14, 789 (1976).

FOUSKOVA A., PAVEL M. y BREZINA B. Phys. Stat. Sol. 81, K117 (1984).

FRANCO F., GRANADOS J., LOPEZ-FOLGADO A. y FERNANDEZ-FERRER J. Ferroelectrics 55, 193 (1984).

FUENTE de la M.R. y otros,Ferroelectrics,54,77,(1984).

FUJIMOTO M. y DRESSEL L.A., Ferroelectrics 13,449 (1976).

GAVRILOVA N.D.,Soviet Phys.Crystallogra.10 (3),278 (1965).

GAVRILOVA N.D., NOVIK V.K. y SMIRNOV I.S., Sov. Phys. Solid State 19(12), 2147 (1977).

GAVRILOVA N.D.,NOVIK V.K.,SOKOLINA E.A. y KHRUSTALEVA, L.B.,Soviet Phys.Solid State.23 (6),1032 (1981).

GERBAUX X., HADNI A. y KITADE A. Phys. Stat. Sol. 88, 165 (1985).

GILLESPIE S. y otros,Solid State Commun. 15,1753 (1974).

GILLETA F.,TAUREL L. y CHAPELLE J.P.,Compt.Rend.,Acad.Sc.Paris 266,867 (1972).

GODEFROY L. Ferroelectrics 35, 207 (1981).

GONZALO J.A.,Ferroelectrics.11,423 (1976).

HADNI A.,Ferroelectrics.13,491 (1976).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA - BIBLIOTECA - FACULTAD DE FISICA

HADNI A., y THOMAS R., Applied Physics 10. 91-92 (1976).

HADNI A. y THOMAS R. Phys. Stat. Sol. (a) 31, 71 (1975).

HADNI A. y THOMAS R., Ferroelectrics 11,493 (1976).

HADNI A. y THOMAS R., Thin Solid Films 81,247 (1981).

HADNI A. y THOMAS R. Ferroelectrics 59, 221 (1984).

HATANO J., Journal of de Physical Society of Japan 45(4),1291 (1978).

HATANO J.,SUDA F., y FUTAMA H., Japan.J.Apll.Phys. 12(10),1644 (1973).

HATANO J., SUDA F. y FUTAMA H. Journal of the Physical Society of Japan 41(1), 188 (1976).

HATANO J., SUDA F. y FUTAMA H. Ferroelectrics 20, 265 (1978).

HILCZER B., Ferroelectrics 13,476 (1976).

HILCZER B. y PAWLOWSKI A. Ferroelectrics 25, 487 (1980).

IMAI K.,Jour.Phys.Soc.Japan 43(4),1320 (1977).

IMAI K., Memoirs of of Ishikawa Technical College ,12 (1979).

IMAI K., Journal of the Physical Society of Japan 49(6),2263 (1980).

ITSKOVSKII M.A.,SHCHEDRINA L.V. y KLADKEVICH M.D.,Ferroelectrics.29, 167 (1980).

JASINSKI T. y STANKOWSKA J., Materials Science IX(1), (1983).

JASKIEWICZ A. y GRUSZCYNNSKA W., Ferroelectrics 23, 173 (1980).

JIMENEZ F.,RAMOS S.,CERRO J.del y JIMENEZ B. ,Cryst.Latt.Def. and Amorph.Mater. (1987)-in press-.

JIMENEZ J.,ROJAS E. y ZAMORA M., J.Appl.Phys.56(11),3353,(1984).

JONA F. y SHIRANE G.,"Ferroelectric crystals",Pergamon Press,Alemania,(1962).

JOSHI J.C. y DAWAR A.L.,Physica Status Solidi (a).70,353 (1982).

KAMISHEVA L.N., GODOVANNAYA O.A., MILOVIDOVA S.D. y KONSTANTINOVA V.P., Izvestiya Akademii Nauk SSSR. 39(4),857 (1975).

KAMYSHEVA L.N., FEDOSOV V.N. y SIDORKIN A.S., Ferroelectrics 34,27 (1981).

KEVE E.T.,Philips tech. Rev.35 (9),247 (1975).

KEVE E.T.,BYE K.L.,WHIPPS P.W. y ANNIS A.D.,J.de Phys. C2,33(4),229 (1972).

KOLDOBSKAYA M.F. y GAVRILOVA I.V., Growth of Crystal 3,199 (1962).

KOLDOBSKAYA M.F. y otros,Soviet Phys.Cristallogr 11(5), 665 (1967).

KONSTANTINOVA V.P. y MAKSIMOVA N.G., Sov. Phys. Crystallogr. 22(1),127 (1977).

KONSTANTINOVA V.P. y TICHOMIROVA N.A., Ferroelectrics 20,259 (1978).

KOSTUREK B. Phys. Stat. Sol. (a)87,K93 (1985).

KRAJEWSKI T. y BRECZEWSKI T.,Ferroelectrics.25,547 (1980).

KREMENCHUGSKII L.S. y SAMOILOV V.B.,Soviet Phys.Crystallogra.12 (6), 940 (1968).

KROES R.L. y REISS D., NASA Technical Memorandum.82394 (1981).

KROES R.L. y REISS D., Journal of Crystal Growth 69,414 (1984).

KROES R.L. y REISS D., The Journal of Physical Chemistry 89,1657 (1985).

LABUZ S.,Acta Physica Polonica.A47 (4),425 (1975).

LEBEDEV N.I., LEVANYUK A.P. y SIGOV A.S. Ferroelectrics 55, 241 (1984).

LEBEDEV N.I., LEVANYUK A.P., MOROSOV A.I. y SIGOV A.S. Ferroelectrics 54, 21 (1984).

LE BIHAN R. y GRANDET G., Ferroelectrics 39,1177 (1981).

LEVANYUK A.P., OSIPOV V.V., SIGOV A.S. y SOBYANIN A.A. Sov. Phys.JETP 49(1), 176 (1979).

LILLICRAP B.J. y WOOD J.D., Journal of Materials Sience 13,681 (1978).

LILLICRAP B.J. y WOOD J.D., Journal of Crystal Growth 41,205 (1977).

LILLICRAP B.J., WOOD J.D., WOOD V.M. y SHAW N., J.Phys. D: Appl. Phys. 12,633 (1979).

LINES M.E.y GLASS A.M.,"Principles and Applications of Ferroelectrics and related materials",Clarendon Press,Oxford (1977).

LIU S.T. y LONG D.,Proceedings of the IEEE.66(1),14 (1978).

LOCK P.J., Applied Physics Letters 19(10),390 (1972).

MALEK Z.,JANTA J. y CHANUSSOT G.,Journal de Physique.33 (4),C2-233 (1972).

MARTIN B., PASTOR J.M. y DE SAJA J.A. Phys. Stat. Sol. 131, k5 (1985).

MARTINEZ J.L.,CINTAS A., DIEGUEZ E. y GONZALO J.A.,Ferroelectrics Letters. 44,221 (1983).

MELESHINA V.A. Soviet Physics-Crystallography 9(3), 304 (1964).

MILLER R.C., y SAVAGE A., Journal of Applied Physics, 30(6) 808 (1959).

MITSUI T.,TATSUZAKI I. y NAKAMURA E.,"An Introduction to the Physics of Ferroelectrics",Gordon and Breach Sc.Pub.,Londres,(1976).

NAKATANI N. Japanese Journal of Applied Physics 12(11), 1723 (1973).

NAKATANI N. Japanese Journal of Applied Physics 24(7), L528 (1985).

NAKATANI N. Japanese Journal of Applied Physics 25(1), 27 (1986).

NITSCHE R., Bericht uber die Tagung 31,306 (1958).

NOVIK V.K. y GAVRILOVA N.D.,Ferroelectrics.34,47 (1981).

NOVIK V.K.,GAVRILOVA N.D. y GALSTYAN G.T.,Soviet Phys.Cristallogra.28 (6),685 (1985).

O'BRIEN E.J. y LITOVITZ T.A., Journal of Applied Physics 35(1),180 (1964).

OLSEN R.B. y BROWN D.D.,Ferroelectrics.40,17 (1982).

OWEN R.B. y KROES R.L.,Optics News.11 (7) (1985).

PAWLOWSKI A. y HILCZER B. Acta Physica Polonica A56, 639 (1979).

PYKACZ H. y MROZ J.,Ferroelectrics Letters.2,158 (1984).

PYKACZ H.,Physica Status Solidi.(a)47,625 (1978).

POPRAWSKI R. y MROZ J.,Ferroelectrics.33,17 (1981).

PULVARI C.F. y KUEBLER W., Journal of Applied Physics, 29(12) 1742 (1958).

PUTLEY, E.H.,Optics and Laser Technology.3 (Aug.),150 (1971).

RAMOS S.,Tesis Doctoral,Sevilla (1980).

RAMOS S.,CERRO J.del y ZAMORA M.,Phys.Status Sol.(a) 61,307 (1980).

RAMOS S. y CERRO J.del,Ferroelectrics.46,1 (1982).

RAVI R. y NARAYANAN P.S. Ferroelectrics 38, 927 (1981).

RUDYAK V.M.,BOGOMOLOV A.A.,BOLSHAKOVA N.M.,DABIZHA T.A. y ZHAROV S.Y., Ferroelectrics.33,25 (1981).

RUDYAK V.M., BOLSHAKOVA N.N. y IVANOVA T.I., Ferroelectrics 20,261 (1978).

RUDYAK V.M. y KAMAEV V.E. Soviet Physics-Cristallography 9(5), 638 1965).

SAVAGE A., y MILLER R.C., Journal of Applied Physics, 30(11) 1646 (1959).

SCOTT F.J. Ferroelectrics 36, 375 (1981).

SCHMITT H. y otros,Ferroelectrics 25,499 (1980).

SCHURMANN H.K. y otros,Physics Lett. 45A(5),417 (1973).

SIMHONY M. y SHAULOV A.,Appl. Phys. Lett.21 (8),375 (1972).

SIMHONY M. y SHAULOV A.,Journal of Applied Phys.42 (10),3741 (1971).

SIMHONY M.,SHAULOV A. y MAMAN A.,Journal of Applied Phys.44 (6),2464 (1973).

STADLER H.L. y ZACHMANIDIS P.J., Journal of Applied Physics 35(10) 2895 (1964).

STADLER H.L. y ZACHMANIDIS P.J., Journal of Applied Physics 35(9),2625 (1964).

STANKOWSKA J. Acta Physica Polonica A64, 115 (1983).

STANKOWSKA J. y JASINSKI T., Acta Physica Polonica A67(6), (1985).

STANKOWSKA J. y JASINSKI T.,Acta Physica Polonica.A70 (5),559 (1986).

STANKOWSKA J. y TRYBULA Z.,Acta Physica Polonica.A62 (5-6),457 (1982).

STANKOWSKI J., Physics Reports 77, (1981).

STRUKOV B.A. y otros, Ferroelectrics 25,399 (1980).

STRUKOV B.A. y DAVTIAN A.V., Ferroelectrics 63,77 (1985).

STRUKOV B.A.,SPIRIDONOV T.P.,MINAEVA K.A.,FEDORIKHIN V.A. y DAVTYAN A.V., Soviet Phys. Crystallogr.27 (2),190 (1982).

SUDA F. Journal of the Physical Society of Japan 47(5), 1556 (1979).

SUDA F., HATANO J. y FUTAMA H. Journal of the Physical Society of Japan 44(1), 244 (1978).

TANG JIA-TIAN, RUAN JIN-KE y TIAN BAO-AHUANG,Ferroelectrics 39, 1193 (1981).

THOMAS H.,Ferroelectrics 35,234 (1981).

TIKHOMIROVA N.A. y otros,Ferroelectrics 29, 145 (1980).

TYLCZYNSKI Z., Acta Physica Polonica A58,275 (1980).

TYLCZYNSKI Z., Acta Physica Polonica A59,195 (1981).

TSEDRIK M.S.,ZABOROVSKI G.A.,Kristall Technik.11 (1),373 (1976).

VOLK T.R., MEDNIKOV S.V. y SHUVALOV L.A. Ferroelectrics 43, 163 (1982).

WEIDMANN E.J., WHITE E.A. y WOOD V.M., Journal of Material Science 7,719 (1972).

WHITE,D.J.,Journal of Applied Phys.35 (12),3536 (1964).

WHITE E.A., WOOD J.D. y WOOD V.M., Journal of Crystal Growth 32,149 (1976).

WIDER H.H., Journal of Applied Physics 35(4),1224 (1964)

ZHELUDEV I.S. y LUDUPOV T.Z. Soviet Physics-Crystallography 11(5), 656 (1967).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D. FRANCISCO JIMENEZ MORALES titulada Influencia del tratamiento térmico sobre propiedades del T.G.S. dopado con L-alanina

acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE

Sevilla, 10 de julio 1.9 87

El Vocal, El Vocal, El Vocal,

El Presidente El Secretario, El Doctorado,

FJM.