



Universidad
Zaragoza

Materiales para refrigeración sostenible basada en el efecto electrocalórico

Trabajo de fin de grado

Autor : Pablo Cabriada Sierra

Directores: Sara Lafuerza Bielsa y David Gracia Alcalde



Índice

1. Resumen y objetivos	1
2. Introducción	1
2.1. Materiales calóricos y electrocalóricos	1
2.2. Ferroelectricidad	4
2.3. Materiales a caracterizar: $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$	5
3. Técnicas experimentales	7
3.1. Espectroscopia de impedancia	8
3.2. Medidas de polarización eléctrica	10
3.3. Determinación del efecto electrocalórico	12
4. Resultados	14
4.1. Constante Dieléctrica	14
4.2. Polarización frente a campo eléctrico y temperatura	17
4.3. Cálculo indirecto del efecto electrocalórico	19
5. Conclusiones	22
Referencias	25
6. Anexo	26

1. Resumen y objetivos

En este trabajo analizaremos el potencial de un material derivado del ferroeléctrico clásico BaTiO_3 para aplicaciones de refrigeración sostenible basadas en el efecto electrocalórico (EEC), fenómeno que se presenta de manera significativa en los materiales dieléctricos ferroeléctricos. Para ello, se persiguen los siguientes objetivos:

- Preparación de muestras para la medición de las propiedades eléctricas y electrocalóricas, incluyendo la caracterización de sus dimensiones y la realización de electrodos con pintura de plata, así como la colocación de las muestras en los distintos montajes experimentales.
- Obtención de la constante o permitividad dieléctrica de las muestras en función de la temperatura y a distintas frecuencias, para caracterizar la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica y el tipo de transición.
- Obtener la polarización de las muestras en función del campo eléctrico y a distintas temperaturas $P(E, T)$ en torno a la temperatura de transición.
- Determinación del EEC de forma indirecta realizando un programa para aplicar las relaciones termodinámicas de Maxwell a las isothermas de polarización $P(E, T)$.

2. Introducción

2.1. Materiales calóricos y electrocalóricos

Los materiales calóricos presentan variaciones reversibles de temperatura (T) y entropía (S) al variar un campo o estímulo aplicado externamente, lo que se conoce como efectos calóricos. Estos materiales y los efectos calóricos asociados reciben el nombre en función de la naturaleza del campo que se aplica, existiendo los siguientes tipos: magnetocalóricos (campo magnético), electrocalóricos (campo eléctrico) y mecanocalóricos (presión o tensión uniaxial). Actualmente, los materiales calóricos son de gran interés para aplicaciones de refrigeración sostenible y eficiente, siendo una prometedora alternativa frente a los sistemas de refrigeración tradicionales basados en la compresión de gases perjudiciales y cuya eficiencia es además limitada. Si bien el ciclo de refrigeración es análogo (ver Figura 1), la ventaja es que dado que los materiales calóricos son sólidos, las aplicaciones de refrigeración basadas en éstos no conllevan la emisión de gases nocivos a la atmósfera, además de presentar una mayor eficiencia energética [1, 2]. Asimismo, los sólidos tienen una mayor densidad, lo que hace posible su implementación en dispositivos menos voluminosos frente a los grandes compresores de gases.

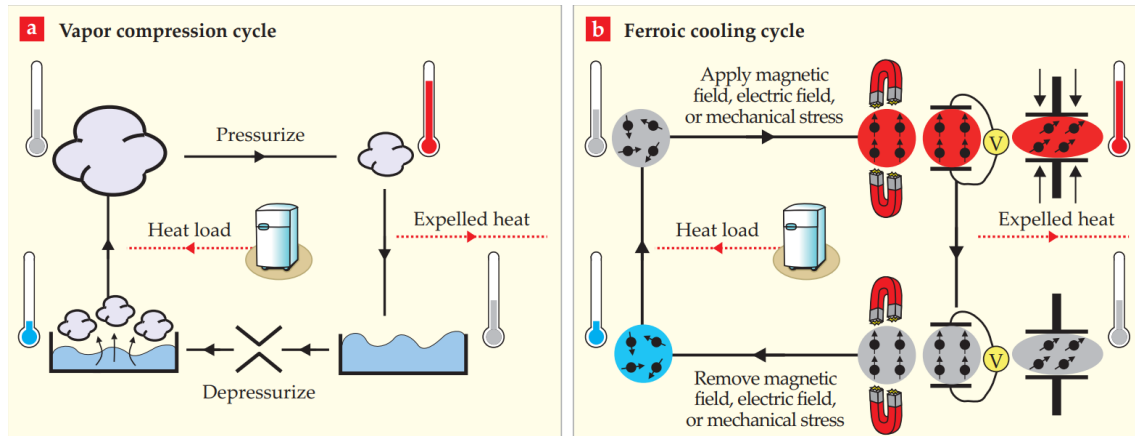


Figura 1: Ciclos de refrigeración: (a) Ciclo tradicional de compresión de vapor basado en una transición de fase líquido-gas. (b) Ciclo con materiales sólidos ferroicos (es decir: ferromagnéticos, ferroeléctricos o ferroelásticos) basado en efectos calóricos donde se utiliza un campo magnético (magnetocalórico), eléctrico (electrocalórico) o estímulo mecánico (mecanocalórico) para inducir cambios térmicos. Figura extraída de la referencia [2].

La actividad investigadora en los materiales magnetocalóricos se remonta a varias décadas atrás y en la actualidad existen dispositivos de refrigeración basados en estos materiales, siendo el interés en los materiales electrocalóricos y mecanocalóricos mucho más reciente. De hecho, su investigación sistemática está prácticamente en una fase inicial [3]. Este trabajo se centra en los materiales electrocalóricos, que son ventajosos frente a los magnetocalóricos y mecanocalóricos en cuanto a los requerimientos sobre el campo aplicado. Mientras que estos últimos requieren de intensos campos magnéticos o grandes estímulos mecánicos respectivamente, siendo ambos costosos o no triviales de aplicar, los campos eléctricos requeridos por los materiales electrocalóricos pueden obtenerse fácilmente aplicando voltajes pequeños o moderados a láminas delgadas (100-200 nm de espesor)[4]. Al mismo tiempo, el desafío con los materiales electrocalóricos sigue siendo encontrar un material que presente una magnitud del efecto electrocalórico lo suficientemente intensa en las cercanías de temperatura ambiente para poder ser utilizado en aplicaciones de refrigeración domésticas e industriales.

El efecto electrocalórico (EEC) es un fenómeno que se presenta en materiales dieléctricos tal que, al ser aplicados campos eléctricos variables sobre los mismos, éstos experimentan cambios térmicos debido a modificaciones de su polarización eléctrica. En concreto, al aplicar el campo el material se polariza y se calienta, mientras que al anular el campo éste se despolariza y se enfría. El EEC, generalmente cuantificado por la variación de temperatura que experimenta el material al aplicar/retirar el campo eléctrico, ΔT , se maximiza en las proximidades de transiciones de fase ferroeléctricas [5]. Desde el descubrimiento del EEC gigante en una lámina delgada del material ferroeléctrico cerámico $\text{PbZr}_{0.85}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ donde

se obtuvo $\Delta T \sim 12\text{ K}$ [6], el interés por la búsqueda de nuevos materiales electrocalóricos ha ido en aumento y la actividad investigadora en estos materiales es muy activa a día de hoy.

Actualmente se estudian dos grandes ramas de ferroeléctricos candidatos a presentar un EEC significativo para aplicaciones de refrigeración, los que contienen plomo y los libres de plomo. Por lo general los ferroeléctricos en cuya composición aparece el plomo presentan un EEC mayor [7]. Sin embargo, su uso en aplicaciones de refrigeración sostenible es inviable, debido a que el plomo es un elemento altamente tóxico. Además, dentro de los ferroeléctricos existen los denominados ferroeléctricos de transición de fase difusa [8], cuya transición ocurre de forma mucho más suave con la temperatura en comparación con los ferroeléctricos convencionales. Estos ferroeléctricos de transición difusa presentan una alta permitividad para un amplio rango de temperaturas, lo que los hace buenos candidatos para aplicaciones de refrigeración basadas en el EEC al poder explotarse en un intervalo de temperatura mayor como requieren algunos dispositivos, por ejemplo un refrigerador doméstico (rango de -20 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$). En general, el comportamiento de los ferroeléctricos de transición difusa se debe a sustituciones químicas de iones en la matriz del material ferroeléctrico. Estas sustituciones químicas introducen un desorden en la estructura y aumentan las fluctuaciones del campo eléctrico microscópico en el interior del material, lo que da lugar a la aparición de regiones de dominios nano-polares, es decir, dominios ferroeléctricos de tamaño nanométrico.

Aunque el EEC es de mayor magnitud cuando el material se presenta en forma de lámina delgada (*thin-film*) dado que éstas resisten la aplicación de campos eléctricos más intensos [5], por la complejidad de su preparación, nuestro estudio de materiales electrocalóricos se centra en la investigación de sus propiedades en formato masivo (*bulk*). Este formato conlleva una síntesis sencilla en el laboratorio y permite la preparación de una gran cantidad de muestra para poder realizar una caracterización completa de la propiedades eléctricas y electrocalóricas.

Añadir que en la actualidad los métodos de medida del EEC se dividen fundamentalmente en directos e indirectos [9]. Aunque la medida ideal es la directa, ésta consiste en la medición de una variable extensiva (flujo de calor) o intensiva (temperatura), lo que conlleva experimentos más laboriosos y medidas muy largas relacionadas con técnicas calorimétricas. Por ello, en general se recurre a medidas indirectas como hemos aplicado en este trabajo. La medida indirecta consiste en una interpolación de datos de polarización en función del campo eléctrico tomados a distintas temperaturas, para poder determinar variaciones de entropía y temperatura asociadas al EEC aplicando las relaciones termodinámicas de Maxwell.

2.2. Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos son aquellos materiales dieléctricos no centrosimétricos y con orden de largo alcance, cuya propiedad observable es que tienen una polarización no nula en ausencia de campo eléctrico y que puede invertirse cambiando el signo de éste. Estos materiales presentan una fase paraeléctrica a alta temperatura donde la estructura es centrosimétrica y la polarización es nula en ausencia de campo. Al enfriar por debajo de la denominada temperatura de Curie (T_c), se da la transición de fase al estado ferroeléctrico, donde la estructura cristalina del material es no centrosimétrica y hay orden de largo alcance de los dipolos eléctricos.

En este trabajo, trataremos con diferentes magnitudes características de los materiales dieléctricos ferroeléctricos. La polarización P es un campo vectorial que viene determinado por la densidad de los momentos eléctricos dipolares permanentes o inducidos en un material dieléctrico cuya ecuación de estado es:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} \quad (1)$$

El momento dipolar se define como el producto entre una distribución de cargas y las distancias entre ellas, resultando la ecuación:

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (2)$$

También se puede obtener una expresión de P considerando la ecuación de Maxwell (3) dónde también aparece la permitividad o constante dieléctrica del material ϵ , que relaciona las magnitudes de campo eléctrico (E) y polarización (P) dentro del mismo según (4).

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (3)$$

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (4)$$

La dependencia térmica de la constante dieléctrica de un ferroeléctrico nos da información sobre la temperatura de la transición y el tipo de ésta. En un dieléctrico, la dependencia de la permitividad dieléctrica sigue la ley de Curie ($\epsilon = \frac{C}{T}$). Sin embargo, en un material ferroeléctrico convencional, se observa un pico pronunciado en T_c (ver Figura 2a) y en la región paraeléctrica sigue la ley de Curie-Weiss $\epsilon = \frac{C}{(T-T_c)}$. De esta manera, a partir de medidas de la constante dieléctrica en función de la temperatura, se pueden identificar y estudiar las transiciones ferroeléctricas. Por otro lado, en un ferroeléctrico de transición difusa, la anomalía a la temperatura de la transición es un pico mucho más ancho que

suele presentar además dispersión con la frecuencia, y no se cumple la ley de Curie-Weiss en la región de alta temperatura (ver Figura 2b).

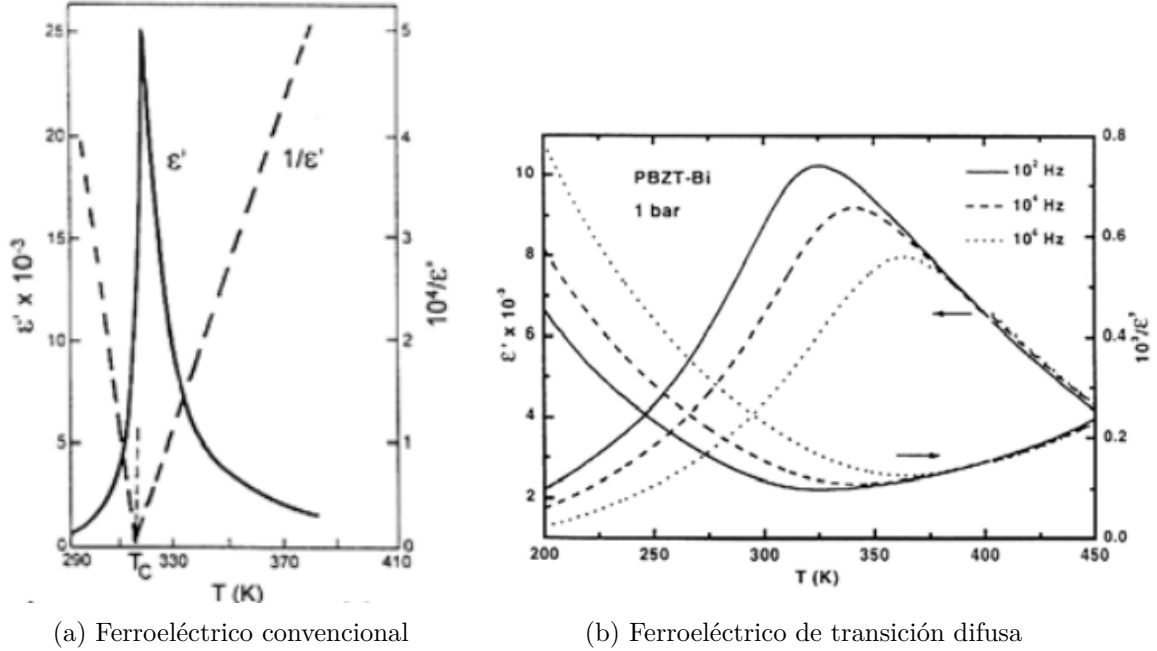


Figura 2: Permitividad o constante dieléctrica para disintos tipos de ferroeléctricos. Figura extraída de la referencia [10]

La polarización en ferroeléctricos presenta ciclos de histéresis, es decir, a medida que aumentamos el campo ésta aumenta hasta que llega a un valor máximo, la polarización de saturación (P_s). Esto se debe a que a medida que aumentamos la temperatura los dominios polares del ferroeléctrico se orientan según la dirección del campo aplicado, hasta que llega el punto en el que todos están alineados y la polarización deja de aumentar. Al reducir el campo a cero, el material sigue presentando polarización no nula, y este valor se denomina polarización remanente (P_r). A su vez, el valor de campo eléctrico para el que la polarización se hace nula se denomina campo eléctrico coercitivo (E_c). En las figuras 3a y 3b se observan las formas de los distintos ciclos de histéresis en función de si presentan comportamiento de ferroeléctrico convencional o de transición difusa.

2.3. Materiales a caracterizar: $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$

En este trabajo nos hemos centrado en un material basado en el ferroeléctrico clásico y libre de plomo $BaTiO_3$, que tiene una estructura de tipo perovskita con fórmula general ABO_3 dónde el catión $A = Ba$ está coordinado por 12 átomos de oxígeno y el catión $B = Ti$ tiene una coordinación octaédrica TiO_6 regular (ver Figura 4). A alta temperatura la estructura es cúbica y no existen dipolos eléctricos. Al enfriar por debajo de $T_c \sim 410$

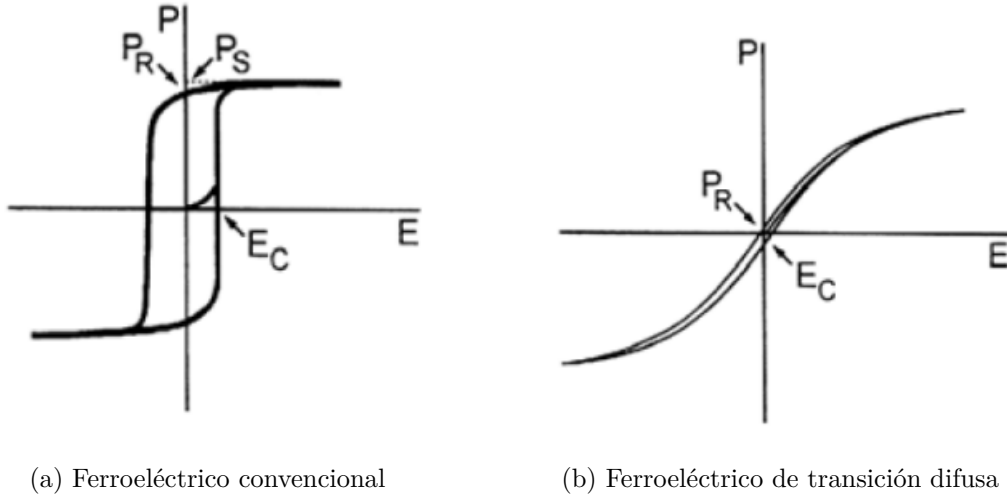


Figura 3: Ciclos de histéresis para disintos tipos de ferroeléctricos. Figura extraída de la referencia [10]

K, tiene lugar una transición de primer orden en la que el $BaTiO_3$ se vuelve ferroeléctrico con una estructura tetragonal (uno de los lados del cubo se hace distinto) y el octaedro TiO_6 se distorsiona, desapareciendo el centro de simetría y dando lugar a la formación de dipolos eléctricos y a una polarización neta no nula [11] (ver Figura 4). Dado que el EEC se maximiza en torno a T_c [5], con el objetivo puesto en aplicaciones de refrigeración en las cercanías de temperatura ambiente, en este trabajo hemos aplicado un dopaje de Sn en la posición del catión B = Ti para reducir el valor de T_c . Así, hemos estudiado el sistema $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ para las composiciones $x = 0$ (es decir, el compuesto padre $BaTiO_3$) y $x = 0.11$ ($BaTi_{0.89}Sn_{0.11}O_3$).

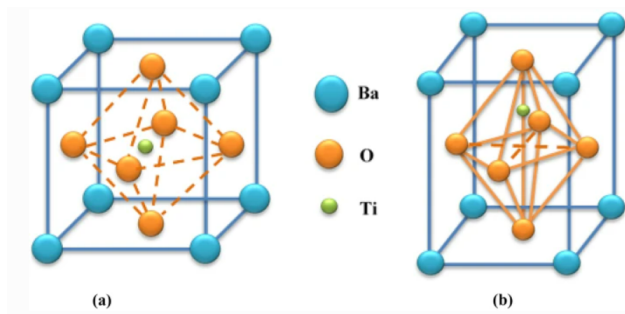


Figura 4: Ilustración esquemática de la estructura de perovskita del $BaTiO_3$ en: (a) Fase paraeléctrica y (b) Fase ferroeléctrica. Figura extraída de la referencia [12]

3. Técnicas experimentales

Hemos aplicado las técnicas experimentales de espectroscopia de impedancia y medidas de polarización eléctrica, además de la determinación del EEC de forma indirecta a partir de éstas últimas medidas, a los materiales cerámicos BaTiO_3 y $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ previamente obtenidos en el laboratorio. Estas muestras son óxidos de metales de transición con estructura de tipo perovskita que se preparan por medio de síntesis de estado sólido. Para la obtención de esta fase, se mezclan cantidades estequiométricas de los compuestos precursores en forma de polvo con un tamaño de grano micrométrico. En el caso del BaTiO_3 , BaCO_3 y TiO_2 y; en el caso del $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$, se añade también SnO_2 . Después se procede a su preparación mediante el método de reacción de estado sólido en el que se someten las mezclas a temperaturas de alrededor de los 1000 grados centígrados. Tras comprobar mediante difracción de rayos X que la muestra tiene la estructura deseada y está libre de impurezas, se procede a la preparación de pastillas sinterizadas para la caracterización eléctrica. Esto se consigue compactando el polvo mediante un molde para darle forma de pastilla y después sometiendo las pastillas al proceso de sinterización en el horno de nuevo a unos 1000 grados. Finalmente, se tienen muestras con forma de disco (ver Figura 5) con un diámetro nominal de 8 mm y espesores del orden del mm. Los valores concretos en las muestras estudiadas se recogen en la Tabla 1.

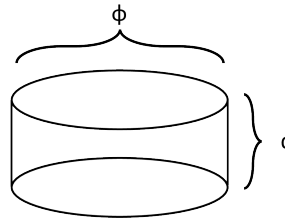


Figura 5: Modelo simple de la forma de las pastillas de las muestras a utilizar.

Muestra	ϕ (mm)	d (mm)
BTO	7.85	1.60
BTSO	7.35	1.20

Tabla 1: Diámetro (ϕ) y espesor (d) de los discos de las muestras estudiadas de BaTiO_3 (BTO) y $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ (BTSO).

Para la posterior caracterización de las propiedades eléctricas y electrocalóricas, se procede a realizar electrodos en las muestras en la geometría de condensador plano-paralelo. Para ello, pintamos con pintura de plata las dos caras del disco de la muestra. Después, se añade

una gota de pintura adicional entre los electrodos de la muestra y los de los equipos de medida para mejorar el contacto eléctrico.

3.1. Espectroscopia de impedancia

Para la obtención de la constante dieléctrica, hemos utilizado la técnica de espectroscopia de impedancias. El equipo de medida utilizado es un analizador de impedancia, que suministra un voltaje AC a la muestra y nos da la información de la impedancia en función de la frecuencia midiendo la intensidad que pasa por la muestra. La impedancia (Z) es análoga a la resistencia en la ley de Ohm para voltaje DC con la diferencia de que en este caso la impedancia es un número complejo de módulo $|Z|$ y fase θ :

$$V = I * Z = I * |Z| e^{i\theta} \quad (5)$$

En espectroscopia de impedancias, resulta conveniente trabajar en el formalismo de admitancia (Y), que es el inverso de la impedancia. Considerando la muestra como un circuito formado por una resistencia de magnitud R y un condensador de capacidad C en paralelo (es decir un circuito RC), la admitancia se expresa según la expresión:

$$Y = 1/Z = 1/R - j\omega C \quad (6)$$

dónde $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia del voltaje AC y j es la unidad imaginaria.

Así, los parámetros característicos R y C se relacionan con las componentes real e imaginaria de la admitancia, respectivamente, según se muestra en (7).

$$Y = Y' - jY'' = \frac{(\cos\theta - j\sin\theta)}{|Z|} \quad \begin{cases} C = Y''/2\pi f \\ R = 1/Y' \end{cases} \quad (7)$$

A partir de la capacidad, se puede obtener la constante o permitividad dieléctrica utilizando la expresión (8), en la que se aproxima la muestra a un condensador planoparalelo, de espesor entre capas d , y área de cada plano A , y teniendo en cuenta el valor de la permitividad del vacío es $\epsilon = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

$$\epsilon = \frac{\sin\theta/Z}{2\pi f} \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (8)$$

Como se ha mencionado, la impedancia es un número complejo y el analizador proporciona en concreto el módulo y la fase de ésta. Antes de realizar las medidas en las muestras, se debe calibrar el equipo con la varilla de medida y cableado que se va a utilizar. Para ello se realizan mediciones en circuito abierto, circuito cerrado y con resistencias y condensadores de referencia para la compensación de altas frecuencias.

El equipo (ver Figura 6) tiene 4 conectores (2 conexiones de voltaje y 2 de corriente) que son conectados a la varilla de medida de forma individual mediante cables coaxiales. En la varilla estas señales se transportan mediante 4 cables finos de platino que luego son soldados por parejas a dos finas láminas conductoras de platino entre las cuales se contacta la muestra a analizar. Además, una pinza metálica asegura mediante presión el contacto eléctrico. Para evitar contactos a tierra indeseados colocamos láminas aislantes de mica entre las placas de platino y la pinza. Además, esta varilla tiene un termopar próximo a la muestra cuya lectura monitorizamos con el programa de medida para registrar la evolución de la temperatura del material. El programa de medida toma datos del módulo de la impedancia y la fase a distintos valores de frecuencia cada cierta variación de temperatura en la muestra, típicamente 0.1 grados. Así, controlamos y monitoreamos el experimento por ordenador, seleccionando los parámetros del voltaje AC y las frecuencias a las que queremos medir. Típicamente 1 V de amplitud y los siguientes valores de la frecuencia: 100 Hz, 1000 Hz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz y 500 kHz.

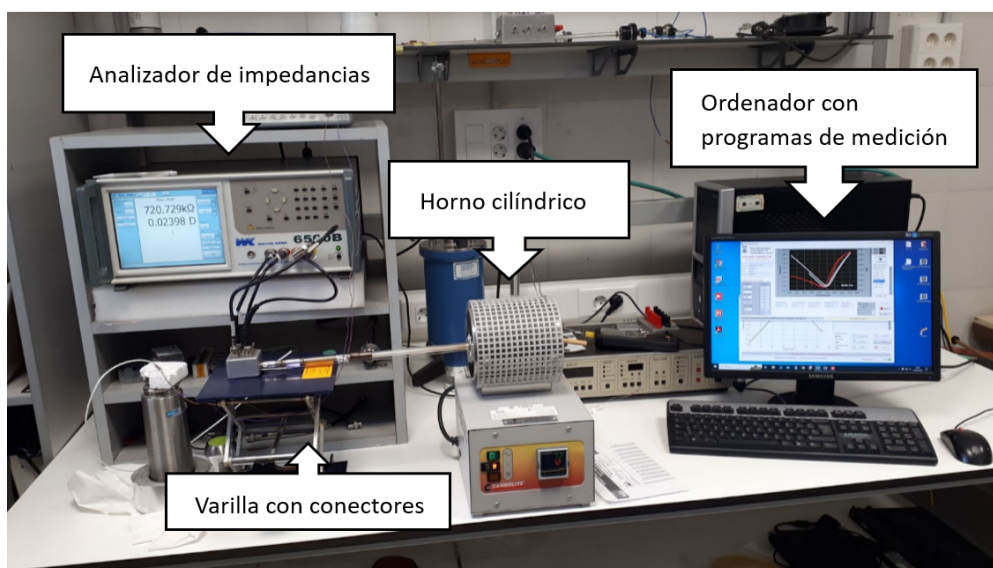


Figura 6: Equipo de medición de impedancias: Analizador, varilla, horno cilíndrico y ordenador con programas de medición.

Para aumentar y disminuir la temperatura de la muestra se introduce el extremo de la varilla en un pequeño horno cilíndrico o tubular. Este horno está conectado al ordenador desde el cual controlamos la adquisición de datos del experimento y mediante otro programa controlamos la regulación de temperatura por el mismo. En concreto, programamos rampas de calentamiento y/o enfriamiento con todos los parámetros de temperatura necesarios como el valor final de temperatura y la velocidad de calentamiento/enfriamiento (normalmente, 1 grado por minuto).

3.2. Medidas de polarización eléctrica

Para esta parte utilizaremos un analizador de polarización, conectado a un amplificador de alto voltaje (ver Figura 7). El analizador de polarización contiene internamente un ordenador con un programa al que se le introducen las dimensiones de la muestra y los parámetros del voltaje de excitación AC, en concreto la forma de la onda (triangular o sinusoidal), la amplitud y la frecuencia.

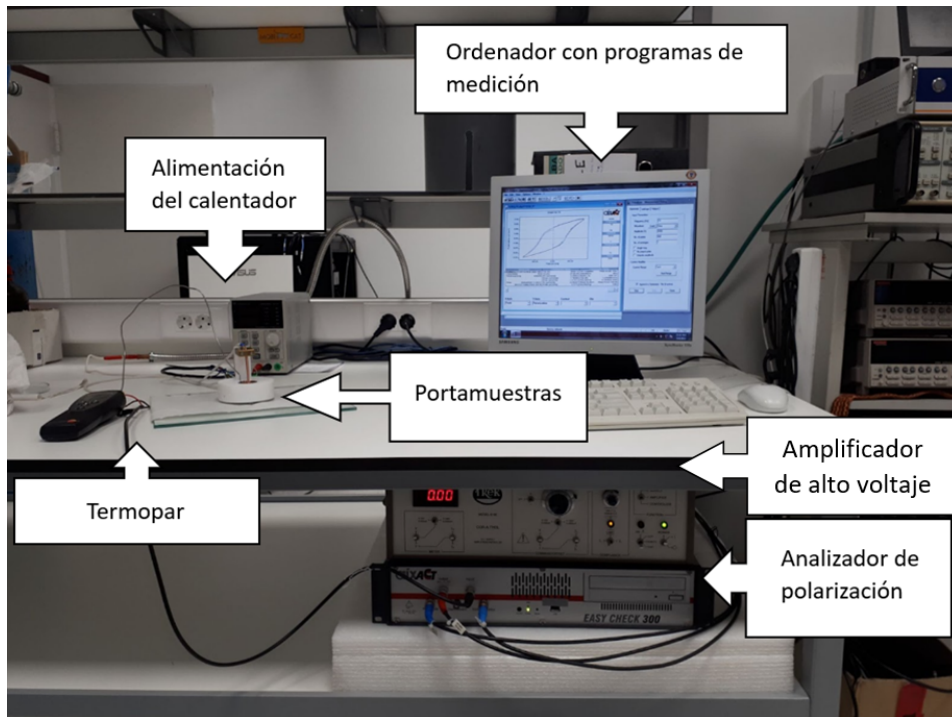


Figura 7: Equipo de medición de polarización: analizador de polarización con ordenador y programa de medida integrados, amplificador de alto voltaje, portamuestras, fuente de alimentación del calefactor, y termopar.

Para medir polarización el equipo suministra un voltaje AC y mide la corriente (I), después la integra respecto al tiempo de medida para obtener la carga (Q), y por último utiliza la medida aportada al equipo de área del electrodo de la pastilla (A) para obtener la polarización como se expresa en la ecuación (9). Además, dado que trabajamos en la geometría de condensador plano-paralelo, el campo eléctrico puede obtenerse a partir del voltaje y el espesor (d) aplicando la ecuación (10).

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{1}{A} \int I dt \quad (9)$$

$$E = \frac{V}{d} \quad (10)$$

El método de medida del equipo consiste en la aplicación de una serie de señales bipolares $V(t)$, a continuación de un primer pulso de pre-polarización para poder partir siempre de las mismas condiciones en cuanto a la polarización remanente (P_r). El equipo mide una curva partiendo de un estado con $P_r < 0$, a continuación otra partiendo de $P_r > 0$ y posteriormente el equipo utiliza las últimas ramas de ambos conjuntos de datos para generar el ciclo de histéresis final.

El portamuestras de este equipo consiste en dos electrodos de cobre, uno superior con forma cilíndrica y otro inferior con forma de cubeta insertado en una gran pieza aislante de teflón (ver Figura 8). Además, el portamuestras contiene un elemento calefactor en el interior del electrodo inferior al que se le suministra un pequeño voltaje (0 - 10 V) por medio de una fuente de alimentación. La forma de proceder es la siguiente: primero colocamos la pastilla en el portamuestras y la cubrimos con aceite de silicona para evitar descargas en el aire. Tras realizar las medidas a temperatura ambiente, se va aumentando progresivamente el voltaje de la fuente de alimentación del calefactor para ir calentando la muestra, cuya temperatura se monitoriza con la lectura de un termopar sumergido en el baño de silicona. Así, se obtienen ciclos de histéresis a distintas temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta el máximo permitido por los materiales del portamuestras, 425 K. Con esto obtenemos los datos $P(E, T)$, que luego utilizaremos para determinar el EEC de forma indirecta como se describe a continuación.

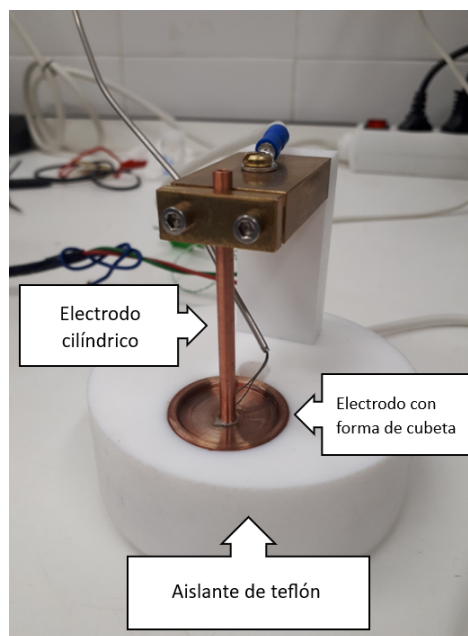


Figura 8: Portamuestras para medidas P - E a altos voltajes de dos electrodos: uno cilíndrico y otro en forma de cubeta, estando este último introducido en un aislante de teflón. La cubeta se rellena con un baño de aceite de silicona para evitar descargas en el aire.

3.3. Determinación del efecto electrocalórico

Para la obtención indirecta de los parámetros característicos del EEC, es decir la variación isoterma de entropía (ΔS_T) y variación adiabática de temperatura (ΔT_{ad}), precisamos de los datos de polarización eléctrica en función de la temperatura para poder aplicar las relaciones termodinámicas de Maxwell. Representando la ecuación de estado de un ferroeléctrico en función de los parámetros intensivos, temperatura (T) y campo eléctrico (E), la entropía se puede expresar como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (11)$$

Al mismo tiempo, la capacidad calorífica a campo eléctrico constante se define como $C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E$, por lo tanto la expresión anterior queda:

$$dS = \frac{C_E}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE \quad (12)$$

La variación de entropía en un proceso isoterma, es decir $dT = 0$, se relaciona con la variación de la polarización eléctrica en un proceso isoelectrico mediante la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_E = \left(\frac{dS}{dE} \right)_T \Leftrightarrow \Delta S_T = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{dP}{dT} \right)_E dE \quad (13)$$

Suponiendo ahora un proceso adiabático $dS = 0$ y utilizando la misma relación de Maxwell que en el caso anterior se llega a la siguiente expresión para la variación de temperatura adiabática:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_E} \left(\frac{dP}{dT} \right)_E dE \quad (14)$$

En este proceso adiabático, si consideramos que la temperatura y la capacidad calorífica son constantes, entonces se obtiene la siguiente forma aproximada de la ecuación anterior.

$$\Delta T_{ad} = - \frac{T}{C_E} \Delta S \quad (15)$$

Así, dado que los datos experimentales de polarización están en función de campo eléctrico ($P(E)$) a distintas temperaturas, debemos expresarlos como medidas de polarización en función de temperatura ($P(T)$) a distintos valores de E . Para ello, utilizaremos únicamente los datos de la rama superior de la curva $P(E)$, en concreto la zona del ciclo de histéresis comprendida entre el máximo valor del campo (en positivo) y campo nulo tal y como se indica en la Figura 9.

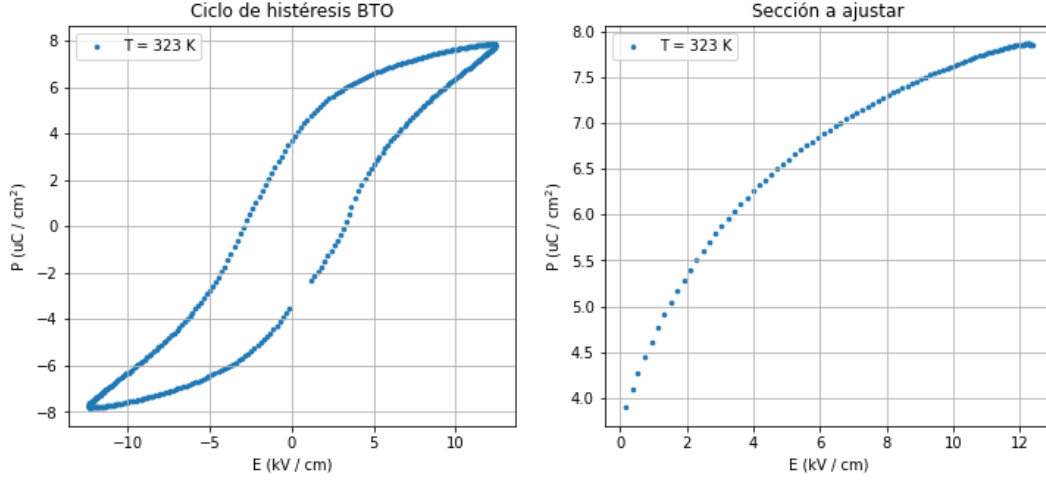


Figura 9: Ciclo de histéresis medido para una muestra de BaTiO₃ (derecha) y detalle de la rama de datos $P(E)$ utilizados para el cálculo indirecto del efecto electrocalórico (izquierda).

Para poder pasar a valores de polarización en función de temperatura hacemos un ajuste de esa rama de la curva a un polinomio de grado $n = 8$, para así poder calcular nuevos valores de polarización a determinados valores de campo eléctrico y finalmente, obtener una matriz compuesta por una columna de temperaturas y tantas columnas de polarizaciones como campos queremos escoger, de manera que cada columna de polarización corresponde a mismo campo y distinta temperatura ($P(T)$), y cada fila a misma temperatura y distinto campo ($P(E)$) (Matriz de Polarización y Temperaturas). Su dimensión es $N_T * N_E$, dónde N_T es el número de temperaturas y N_E el número de campos.

$$\begin{pmatrix} T_1 & P_{11} & P_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & P_{1N_E} \\ T_2 & P_{21} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P_{2N_E} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ T_{N_T} & P_{N_T1} & P_{N_T2} & \cdot & \cdot & \cdot & P_{N_T N_E} \end{pmatrix}$$

A continuación procedemos a hallar el factor $\left(\frac{dP}{dT}\right)_E$. Para ello, promediamos la diferencia entre la pendiente de la polarización P_{ij} con $P_{(i+1)j}$ y $P_{(i-1)j}$ según la expresión (16). De manera que al promediar diferencias entre el término anterior y posterior perdemos los valores de la primera y última fila, obteniendo una matriz de $(N_T - 2) * (N_E)$ valores.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} * \left(\frac{P_{(i+1)j} - P_{(i)j}}{T_{i+1} - T_i} + \frac{P_{(i)j} - P_{(i-1)j}}{T_i - T_{i-1}} \right) \quad (16)$$

Continuamos utilizando la matriz obtenida para calcular el valor numérico de la integral

(13), utilizando la fórmula del área de un trapecio de base $E_j - E_{j-1}$ y vértices superiores los valores $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ij}$ y $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{i(j-1)}$ obtenemos la expresión (17), que nos da la variación de entropía en función de la temperatura para distintos campos.

$$\Delta S = (E_j - E_{j-1}) * \frac{1}{2} \left(\left(\frac{dP}{dT}\right)_{i(j-1)} + \left(\frac{dP}{dT}\right)_{ij} \right) \quad (17)$$

Por último, podemos pasar de variación de entropía isoterma a variación de temperatura adiabática aplicando la expresión (15) descrita anteriormente que precisa de un valor de la capacidad calorífica. En el anexo se encuentra el código del programa utilizado para realizar los cálculos.

4. Resultados

4.1. Constante Dieléctrica

En primer lugar, presentaremos los resultados de la constante dieléctrica en función de la temperatura para el compuesto sin dopar, el BaTiO_3 (BTO). La Figura 10 muestra la evolución de la constante dieléctrica con la temperatura en una rampa de calentamiento para varias frecuencias, en este caso 100 Hz, 1000 Hz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz y 500 kHz. Observamos un aumento abrupto de la constante dieléctrica indicativo de la transición de fase de primer orden del BTO entorno a los 410 K, valor de T_c que está de acuerdo con la literatura [11]. Además, se puede apreciar que la posición en temperatura del máximo no varía con la frecuencia. A continuación, en la Figura 11, se muestran los resultados para la muestra dopada, el $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ (BTSO). Para el BTSO la transición presenta una anomalía mucho más suave lo que sugiere carácter ferroeléctrico de transición difusa. Además, la temperatura de transición, según la posición del máximo del pico, disminuye hasta los 310 K. Así, tras dopar el BTO sustituyendo un 11 por ciento la composición del catión B (Ti) con Sn, logramos una disminución en la temperatura de la transición con respecto a la muestra original de 100 K en el BTSO. Esto indica que mediante este dopaje se obtiene un material que es apto para trabajar a temperaturas mucho más cercanas a temperatura ambiente que el original y por lo tanto más prometedor para aplicaciones de refrigeración.

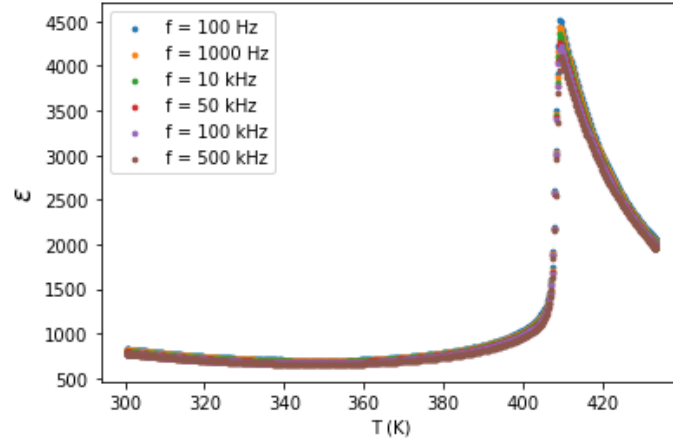


Figura 10: Constante dieléctrica en función de la temperatura para el BaTiO_3 durante una rampa de calentamiento a distintas frecuencias

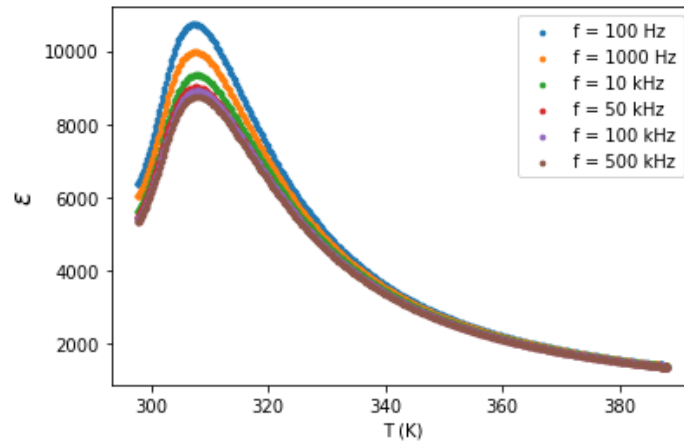


Figura 11: Constante dieléctrica en función de la temperatura para el $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ durante una rampa de calentamiento a distintas frecuencias

Cabe decir que nuestros resultados de la constante dieléctrica para el BTO y el BTO concuerdan razonablemente bien con lo publicado previamente en la literatura [11, 13] con respecto a la temperatura del máximo, si bien en relación al valor absoluto estamos en el mismo orden de magnitud pero se observan diferencias. Esto puede explicarse debido a variaciones en el tamaño de grano o porosidad de las muestras, muy dependientes de las condiciones de síntesis, y con impacto en los valores de la constante dieléctrica.

Dado que la constante dieléctrica de los materiales ferroeléctricos convencionales obedece la ley de Curie-Weiss (18) en la región paraeléctrica, mientras que en los de transición difusa aparecen desviaciones, comprobaremos el resultado del ajuste de los datos de las muestras BTO y BTO a esta ley:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - \theta}{C} \quad (18)$$

dónde θ representa la temperatura de Curie o crítica y C es la constante de Curie del material.

Además, existen distintas propuestas fenomenológicas de leyes de Curie-Weiss modificadas como la de Uchino-Nomura (19) para cuantificar el carácter difuso de la transición a partir de un coeficiente γ [8]:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_c)^\gamma}{C} \quad (19)$$

dónde ϵ_m es el valor del máximo de la constante dieléctrica a la temperatura T_c , C es una constante y γ es un coeficiente que indica si la transición tiene un comportamiento completamente difuso, intermedio o de ferroeléctrico convencional.

Realizaremos ajustes con estas dos leyes para determinar el cuánto de difusa es la transición de fase en la muestra BTSO utilizando la muestra de BTO como control. La ley de Curie-Weiss solo es válida para ferroeléctricos convencionales, por lo que una fuerte desviación a esta ley confirmará el carácter difuso. Además, la de Uchino-Nomura es más general: contiene el caso de los ferroeléctricos convencionales ($\gamma = 1$), y mediante el coeficiente γ determina cuánto de difusa es la transición. Para una transición de fase completamente difusa, $\gamma = 2$, mientras que valores entre 1 y 2 representan un comportamiento intermedio.

Realizamos un ajuste en las ecuaciones (18) y (19) la zona paraeléctrica de la curva $\frac{1}{\epsilon}$ para los datos correspondientes al valor de frecuencia de 50 kHz. En las Figuras 12 y 13 se muestran los resultados de los ajustes del inverso de la constante dieléctrica realizados con la ley de Curie-Weiss y la de Uchino-Nomura en las muestras de BTO y BTSO. Además, la Tabla 2 recoge los valores de los parámetros obtenidos en los ajustes. Podemos ver que, en el caso del BTSO hay una fuerte desviación a la ley de Curie-Weiss y es necesario utilizar la ley modificada de Uchino-Nomura para obtener un ajuste mejor. Como se recoge en la Tabla 2, el ajuste de la ley de Uchino-Nomura da un valor $\gamma \sim 1.3$, lo que indica un comportamiento de transición difusa moderado o intermedio en el BTSO, y en el caso del BTO un valor cercano a la unidad lo que se corresponde con el caso del ferroeléctrico convencional. Este resultado está de acuerdo con el umbral de concentración de dopaje mencionado en la referencia [8], donde se reporta que para obtener un comportamiento de transición difusa con sustituciones del catión B en el BaTiO_3 , éstas deben superar el 20-30 por ciento.

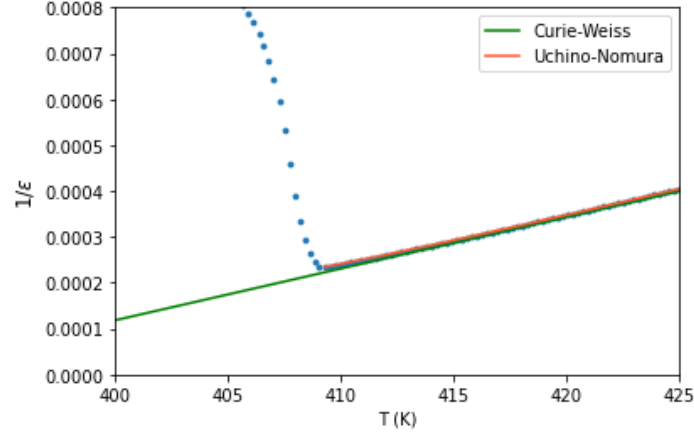


Figura 12: Representación de $1/\epsilon$ en la zona de transición y ajustes a las leyes de Curie-Weiss y Uchino-Nomura para el BTO.

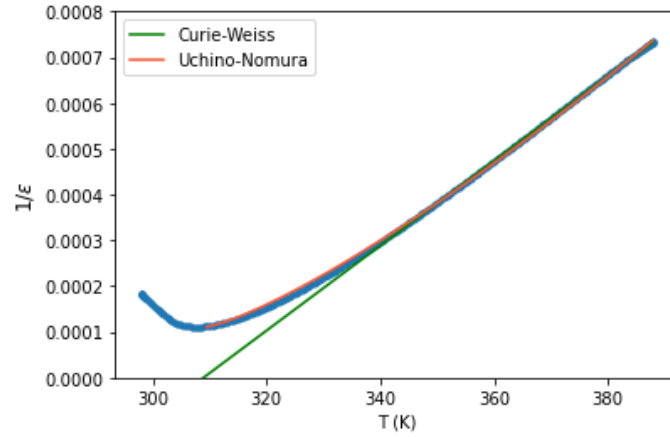


Figura 13: Representación de $1/\epsilon$ en la zona de transición y ajustes a las leyes de Curie-Weiss y Uchino-Nomura para el BTSO.

Muestra	γ	T_c (K)	θ (K)
BTO	1.07 ± 0.01	409.34 ± 0.01	389.06 ± 0.07
BTSO	1.27 ± 0.01	309.46 ± 0.06	308.89 ± 0.08

Tabla 2: Parámetros de los ajustes a las leyes de Curie-Weiss y Uchino-Nomura. θ es la temperatura crítica de la ley de Curie-Weiss, T_c es la temperatura crítica de la ley de Uchino-Nomura y γ es el coeficiente de difusividad de la transición.

4.2. Polarización frente a campo eléctrico y temperatura

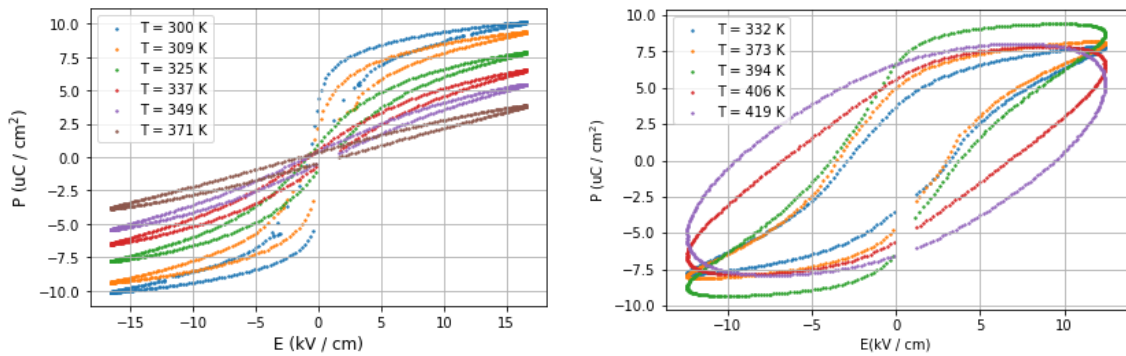
Las medidas de polarización se tomaron con una señal de voltaje AC con forma sinusoidal de frecuencia 10 Hz y de amplitud 2000 V tanto para el BTO como para el BTSO. Com-

parando las medidas cerca de temperatura ambiente en cada caso, puede observarse que al pasar del BTO al BTSO hay un aumento de P_s y P_r así como una disminución de E_c , por lo que el dopaje con Sn mejora las propiedades ferroeléctricas (ver Tabla 3).

Muestra	T (K)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BTO	323	3.72	7.78	3.14
BTSO	300	4.17	10.10	0.71

Tabla 3: Parámetros característicos de los ciclos de histéresis ferroeléctrica en las cercanías de temperatura ambiente.

En la Figura 14a se muestran algunos ejemplos de los ciclos de histéresis obtenidos para el BTSO a temperaturas representativas. Podemos observar cómo a medida que aumenta la temperatura, el ciclo de histéresis se va cerrando progresivamente especialmente tras pasar por la temperatura de la transición $T_c \sim 310$ K. Los resultados obtenidos para el BTO se muestran en la Figura 14b. En esta se puede apreciar que los ciclos de histéresis tienden a ensancharse conforme aumenta la temperatura. Esto se debe a que, para este material, la contribución resistiva aumenta considerablemente frente a la capacitiva en este rango de temperatura. Si modelizamos la muestra como un circuito de RC , y tenemos en cuenta la intensidad o corriente resultante de ambas contribuciones, la carga Q , tras integrar respecto del tiempo, se expresa según la ecuación: $Q = \frac{1}{R\omega} V_0 \sin(\omega t) + CV_0 \cos(\omega t)$, donde ω representa la frecuencia, tras integrar respecto del tiempo [14]. Por lo tanto, si la muestra se vuelve cada vez más conductora (es decir, disminuye R), para acceder a la contribución capacitiva o dieléctrica habría que recurrir a valores de frecuencia de la señal AC más grandes para minimizar la contribución resistiva y acceder a la respuesta dieléctrica buscada. Sin embargo, el equipo de medida no puede trabajar a frecuencias lo suficientemente grandes para caracterizar correctamente la evolución de las curvas $P(E)$ en el BTO.



(a) Ciclos de histéresis del BTSO.

(b) Ciclos de histéresis del BTO.

Figura 14: Ciclos de histéresis medidos para ambas muestras.

Si analizamos la evolución de la polarización remanente P_r en función de la temperatura en ambos casos, obtenemos las dependencias mostradas en las Figuras 15a y 15b, dónde las líneas verticales corresponden a los valores de T_c para cada muestra, ~ 310 K y ~ 410 K para el BTSO y BTO respectivamente. Observamos que la evolución de la polarización remanente en el caso del BTSO concuerda con lo esperado, disminuyendo progresivamente al transitar a la fase paraeléctrica por encima de T_c en la que la polarización remanente es próxima a cero aunque sin llegar a anularse completamente. Sin embargo, en el BTO observamos un aumento de P_r con la temperatura que no es real sino que se debe al comportamiento de la contribución resistiva como acabamos de describir.

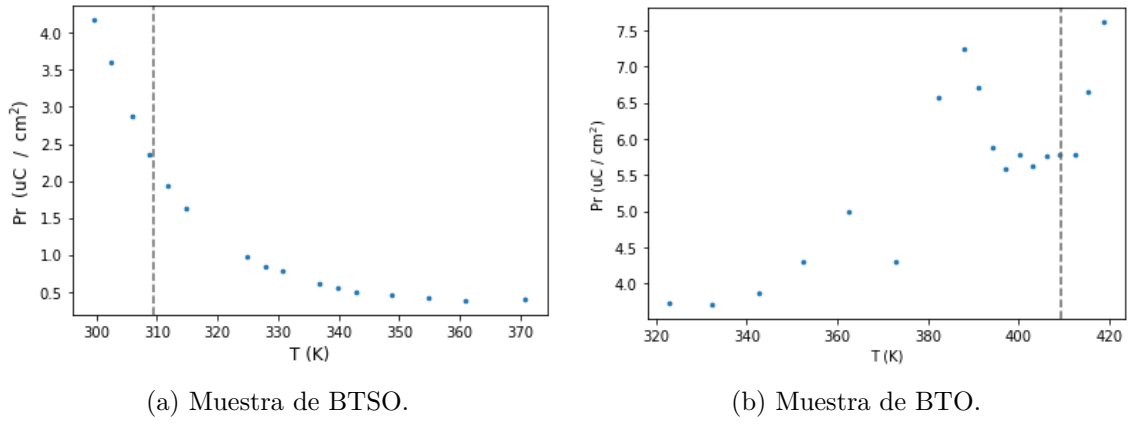


Figura 15: Medidas de polarización remanente para distintas temperaturas.

4.3. Cálculo indirecto del efecto electrocalórico

Debido al dominio de la contribución resistiva en las curvas P - E del BTO al calentar como acabamos de ver, no podemos aplicar el cálculo indirecto del EEC en este material, y por lo tanto nos centraremos únicamente en el compuesto dopado, el BTSO. Para poder comparar con las medidas directas del EEC, dónde se aplica ($E > 0$) y anula ($E = 0$) el campo, utilizaremos únicamente la rama superior de las curvas P - E como se ha descrito en la sección 3.3. En la Figura 16 se muestran los datos P - E a utilizar para la obtención del EEC de forma indirecta en el BTSO a temperaturas representativas tras el ajuste a un polinomio de grado $n = 8$ y la posterior evaluación la función de la polarización de la polarización en función del campo para los mismos diez valores de E equiespaciados entre $E = 17$ kV/cm y $E = 0$ kV/cm.

A continuación se aplica la ecuación (16) a la matriz de polarización y temperatura y posteriormente a la matriz resultante de derivadas le aplicamos la ecuación (17). El valor obtenido de entropía (ver Figura 18) tiene unidades de $\text{mJ}/(\text{K cm}^3)$, por lo que para pasarlo a $\text{J}/(\text{Kg K})$ se divide por la densidad del material en g/cm^3 , que en el caso del

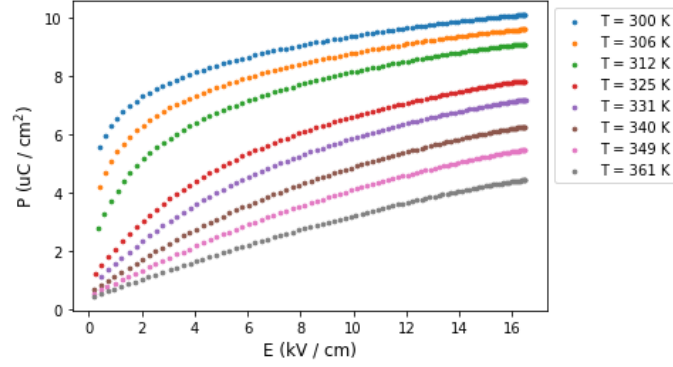


Figura 16: Curvas P-E a distintas temperaturas representadas tras la posterior evaluación indirecta del EEC en el BTSO

BTSO es de 6.121 g/cm^3 (valor deducido del análisis del patrón de difracción de rayos X ajustado con una estructura cúbica). Por último, aplicamos la expresión aproximada (15) para obtener la variación de temperatura, donde el valor del calor específico que hemos tomado para nuestra pastilla de BTSO, 435 J/(Kg K) , ha sido un valor promedio de la curva $C_p(T)$ en la referencia [15].

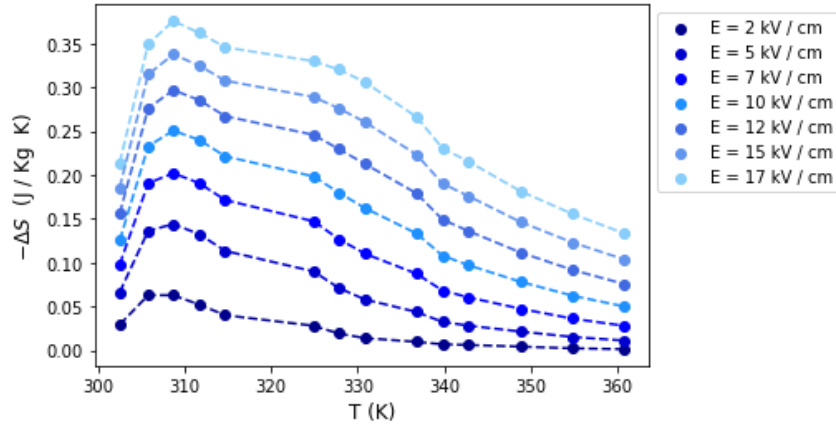


Figura 17: Variación de entropía en función de temperatura para distintos campos.

Podemos observar cómo las variaciones de entropía y temperatura se maximizan en torno a 305-310 K lo que concuerda razonablemente bien con la temperatura de la transición deducida de las medidas de constante dieléctrica ($T_c \sim 310 \text{ K}$), existiendo una ligera variación de unos pocos grados que puede deberse a diferencias entre los sensores de temperatura de los distintos experimentos. No hemos podido analizar toda la caída de los valores de variación de entropía y temperatura para $T < T_c$ debido a que la temperatura mínima de medición en el portamuestras del equipo de polarización era la temperatura ambiente. Además, cabe resaltar que ambas variaciones ΔS_T y ΔT_{ad} aumentan en proporción al campo eléctrico aplicado.

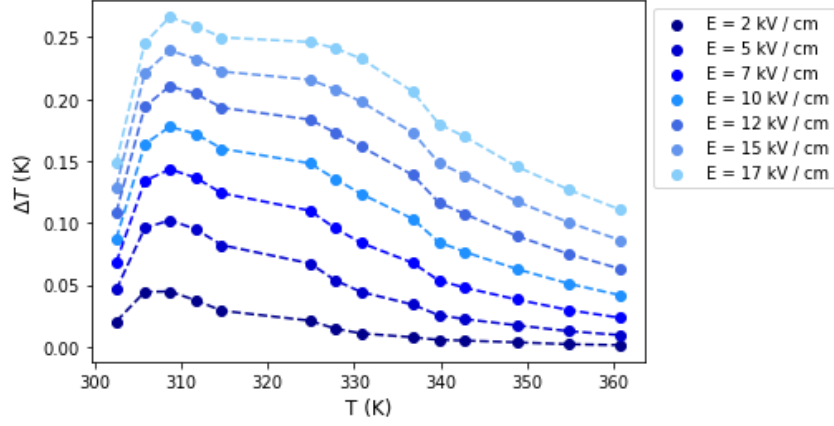


Figura 18: Variación de temperatura en función de temperatura para distintos campos.

El valor que obtenemos mediante el método indirecto de la variación de temperatura máxima es ~ 0.3 K a un campo eléctrico aplicado de 17 kV/cm, lo que está dentro del mismo orden de magnitud pero resulta inferior al resultado de la medida directa reportado en la literatura de 0.63 K bajo un campo eléctrico de 20 kV/cm [15]. Además de a las limitaciones del método indirecto, esta pequeña variación también podría deberse a diferencias en la microestructura de las muestras. En la Figura 19 se comparan los resultados de nuestra estimación indirecta del EEC con los resultados de la medida directa reportada en la literatura, a valores similares de E . Como puede apreciarse, nuestra estimación indirecta reproduce bien la posición del máximo y su anchura en función de la temperatura, así como el aumento del EEC en función del valor de E , si bien no exactamente el grado de este incremento.

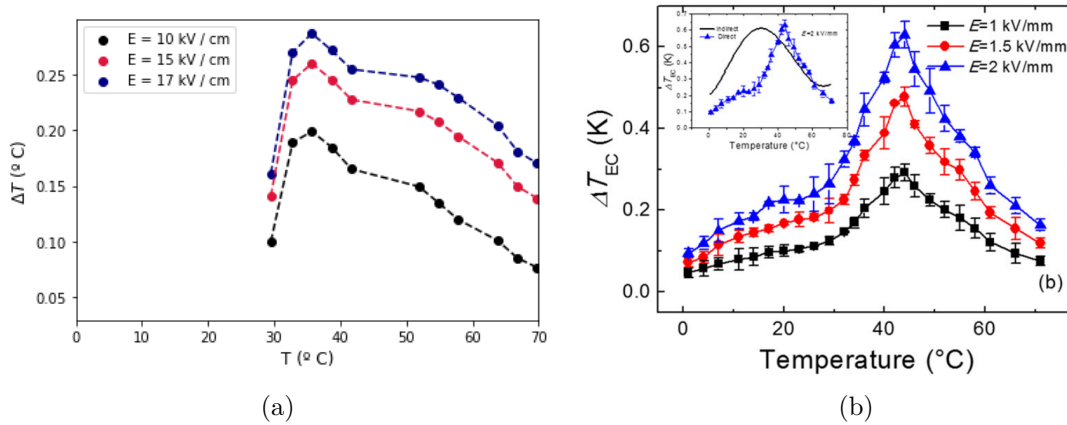


Figura 19: Comparación de: (a) la variación de temperatura obtenida para el $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ en este trabajo mediante el método indirecto con (b) resultados de medidas directas de la literatura a campos similares. (Figura extraída de la referencia [15])

5. Conclusiones

En este trabajo hemos procedido a caracterizar las propiedades eléctricas y electrocalóricas de un material ferroeléctrico clásico, el BaTiO_3 , tras aplicarle un dopaje de Sn. En primer lugar, se ha comprobado mediante medidas de constante dieléctrica que, al modificar la composición, tanto la temperatura a la que ocurre la transición de fase (T_c) como el carácter de ésta, se ven afectadas. En concreto, hemos pasado de un valor de T_c de 410 K a 310 K, lo que hace el material dopado $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ más atractivo para aplicaciones de refrigeración en las proximidades de temperatura ambiente, dado que el efecto electrocalórico (EEC) se maximiza en torno a este valor. Además, el pico asociado a la transición es mucho más suave en el material $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$, que tiene un comportamiento de ferroeléctrico con transición difusa frente a la transición abrupta de primer orden en el BaTiO_3 . El hecho de mostrar una transición difusa es ventajoso porque aumentaría el rango de temperatura disponible para las aplicaciones de refrigeración. En relación a las propiedades ferroeléctricas, las medidas de polarización frente a campo eléctrico evidencian una mejora de éstas al dopar con Sn dado el incremento en los valores de polarización remanente y de saturación y la disminución del campo coercitivo.

En segundo lugar, también hemos evaluado las propiedades electrocalóricas del material dopado $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$ mediante la aplicación del método indirecto a las medidas experimentales de polarización $P(E, T)$. Aplicando las relaciones termodinámicas de Maxwell, hemos derivado la variación isoterma de entropía ΔS_T y la variación adiabática de temperatura ΔT_{ad} características del EEC. Nuestros valores de ΔT_{ad} en función de la temperatura concuerdan razonablemente bien con los obtenidos mediante medidas directas en un estudio anterior de la literatura [15], si bien son algo menores en magnitud, lo que puede deberse tanto a las limitaciones del cálculo indirecto como a diferencias en la microestructura de las muestras. De hecho, en un estudio de medidas indirectas del EEC en muestras de BaTiO_3 con distintas temperaturas de sinterización y por lo tanto microestructuras diferentes, se confirma el impacto de ésta en el EEC [16]. Además, cabe notar que en el BaTiO_3 si bien en general los valores de ΔT_{ad} son mayores que en el $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$, el EEC se da en una ventana de temperatura más estrecha acorde con el carácter de primer orden de su transición. Aunque nuestros resultados de la determinación indirecta el EEC no reproducen cuantitativamente ΔT_{ad} en función del campo eléctrico aplicado, sí que predicen cualitativamente el aumento con el campo. Por lo tanto podemos concluir que el método indirecto, aunque con limitaciones, es una técnica válida para analizar de forma rápida y cualitativa el EEC.

En cuanto al valor de ΔT_{ad} máximo que hemos obtenido para el $\text{BaTi}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}\text{O}_3$, 0.3 K a un campo eléctrico aplicado de 17 kV/cm, cabe decir que todavía está lejos de ser

un EEC gigante [6]. Además de que en nuestro caso hemos estudiado un material masivo o *bulk* policristalino y no una lámina delgada, otra de las razones podría ser que los ferroeléctricos cerámicos sin plomo como el BaTiO_3 presentan un calor específico bastante alto en comparación con los ferroeléctricos con plomo en su composición [17][18], lo que reduce enormemente la variación adiabática de temperatura característica del EEC como puede verse en las expresiones (14) y (15).

Referencias

- [1] J. Shi et al. «Electrocaloric Cooling Materials and Devices for Zero-Global-Warming-Potential, High-Efficiency Refrigeration». En: *Joule* 3.1200-1225 (2019). DOI: 10.1016/j.joule.2019.03.021.
- [2] I. Takeuchi y K. Sandeman. «Solid state cooling with caloric materials». En: *Physics Today* (2015). DOI: 10.1063/PT.3.3022.
- [3] X. Moya y N. D. Mathur. «Caloric materials for cooling and heating». En: *Science* (2020). DOI: 10.1126/science.abb0973.
- [4] T. Correia y Q. Zhang. «Electrocaloric Materials : New Generation of Coolers». En: *Heidelberg: Springer* (2014). DOI: 10.1007/978-3-642-40264-7.
- [5] S. Kar-Narayan X. Moya y N.D. Mathur. «Caloric materials near ferroic phase transitions». En: *nature materials* 13.439-450 (2014). DOI: 10.1038/nmat3951.
- [6] A. S. Mischenko et al. «Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ». En: *Science* 311.1270 (2006). DOI: 10.1126/science.1123811.
- [7] N. Liu et al. «Colossal Negative Electrocaloric Effects in Lead-free Bismuth Ferrite-based Bulk Ferroelectric Perovskite for Solid-state Refrigeration». En: *Journal of Materials Chemistry C* (2018). DOI: 10.1039/c8tc04125c.
- [8] Vladimir V. Shvartsman y Doru C. Lupascu. «Lead-free Relaxor Ferroelectrics». En: *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2011). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x.
- [9] James F. Scott y B. Dkhil Y. Liu. «Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives». En: *AIP Publishing* (2016). DOI: 10.1063/1.4958327.
- [10] G. A. Samara. «The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/9/202.
- [11] M. Acosta et al. «BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives». En: *Applied Physics Reviews* (2017). DOI: 10.1063/1.4990046.
- [12] S. Korkmaz y I. A. Kariper. «BaTiO₃-based nanogenerators: fundamentals and current status». En: *Springer* (2022). DOI: 10.1007/s10832-021-00266-3.
- [13] L. Kola et al. «Enhanced bulk photovoltaic response in Sn doped BaTiO₃ through composition dependent structural transformation». En: *Applied Physics Letters* (2019). DOI: 10.1063/1.5088635.

- [14] S. Lafuerza. «Estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de materiales multiferroicos». Tesis doct. Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, 2014.
- [15] M. Sanlialp et al. «Direct Measurement of electrocaloric effect in lead-free Ba(Sn x Ti 1-x)O₃ ceramics». En: *Applied Physics Letters* (2017). DOI: 10.1063/1.5001196.
- [16] Y. Bai et al. «Influence of microstructure features on electrocaloric effect in ferroelectric ceramics». En: *Ceramics International* (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.008.
- [17] S. B. Lang et al. «Specific heat of ferroelectric Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics across the morphotropic phase boundary». En: *Journal of Applied Physics* (2012). DOI: 10.1063/1.4712633.
- [18] S. T. Lau et al. «Lead-free ceramics for pyroelectric applications». En: *Journal of Applied Physics* (2008). DOI: 10.1063/1.2927252.

6. Anexo

A continuación se encuentra el código utilizado para la obtención de la medida indirecta del BTO y las gráficas necesarias para visualizar el proceso. El código para el BTO es análogo salvo algunas variaciones a la hora de representar los valores.

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  """
3  Created on Sat Apr 22 17:02:17 2023
4
5  @author: pablo
6  """
7  import numpy as np
8  import matplotlib.pyplot as plt
9  from scipy.optimize import curve_fit
10 import os
11
12 directory_ends = ['BTS0_01_26p6.dat', 'BTS0_01_29p5.dat', 'BTS0_01_32p8.dat', '
    BTS0_01_35p7.dat', 'BTS0_01_38p7.dat', 'BTS0_01_41p7.dat', 'BTS0_01_51p9.
    dat', 'BTS0_01_54p8.dat', 'BTS0_01_57p8.dat', 'BTS0_01_63p8.dat', '
    BTS0_01_66p8.dat', 'BTS0_01_69p8.dat', 'BTS0_01_75p8.dat', 'BTS0_01_81p8.
    dat', 'BTS0_01_87p8.dat', 'BTS0_01_97p8.dat']
13
14 fileroute = 'C:/Users/pablo/Documents/TFG/Bulk material data/BTS0-20230510
    T11943Z-001/BTS0'
15 fieldsfile = 'C:/Users/pablo/Documents/TFG/ECE measuring program/
    fields_file.txt'
16 polfile = 'C:/Users/pablo/Documents/TFG/ECE measuring program/polarization
    file.txt'
17 start_line = 157
18 end_line = 260
19 num_rows = end_line - start_line + 1
20
21 #Dimension of the pill [cm]
22 d = 0.12
23
24 T = np.array
    ([26.6, 29.5, 32.8, 35.7, 38.7, 41.7, 51.9, 54.8, 57.8, 63.8, 66.8, 69.8, 75.8, 81.8, 87.8, 97.8])
25
26 T = T + 273
27 Efit = np.linspace(0, 17, 8)
28 Efile = np.savetxt(fieldsfile, Efit, delimiter = " ")
29 Pfile = np.zeros((len(T), len(Efit)+1))
30 Pr = np.zeros(len(T))
31
32 datafull = np.loadtxt(os.path.join(fileroute, directory_ends[0]), skiprows =
    start_line-101, unpack=True)

```

```

32 plt.scatter(datafull[1]/d/1000,datafull[4],s = 7)
33 plt.show()
34
35 j = 0
36 interval_hyst = 3
37 for name in directory_ends:
38     #Whole datafile
39     datafull = np.loadtxt(os.path.join(fileroute,name), skiprows =
40     start_line-101, unpack=True)
41
42     if ((j)%interval_hyst == 0):
43         plt.scatter(datafull[1]/d/1000,datafull[4], s = 2,label='T = {:.0f}
44         K'.format(T[j]))
45         plt.ylabel('P (uC / cm$^2$)',fontsize = 12)
46         plt.xlabel('E (kV / cm)',fontsize = 12)
47
48     j = j+1
49 plt.legend()
50 plt.grid()
51 plt.show()
52
53 # with open(os.path.join(fileroute,directory_ends[0]),'r') as f:
54 #     datafile = f.read()
55
56 # print(datafile)
57 #The full hysteresis cycle
58 #data = np.loadtxt(fileroute,skiprows= 51, unpack = True)
59
60
61
62 #Only the section used for fitting
63 j = 0
64 interval = 2
65 for name in directory_ends:
66     file_path = os.path.join(fileroute,name)
67     data = np.loadtxt(file_path, skiprows=start_line-1,max_rows=num_rows,
68     unpack=True)
69
70     data_Pr = np.loadtxt(file_path,skiprows = 4, max_rows = 1, unpack =
71     True)
72
73     #Pr values
74     Pr[j] = data_Pr[2]
75
76     #Electric field array [kV/cm] 2nd column
77     E = data[1]/d/1000

```

```

75     #Polarization array [uC/cm2] 5th column
76     P = data[4]
77
78
79
80     #print(E)
81     #print(P)
82
83
84     #figH, axsH = plt.subplots(1, 2, figsize=(12, 5))
85
86     #Esubp = datafull[1]/d/1000
87     #Psubp = datafull[4]
88
89     #axsH[0].scatter(E,P)
90     #axsH[0].set_title('P(E)')
91     #axsH[0].set_ylabel('P [uC/cm^2]')
92     #axsH[0].set_xlabel('E[kV/cm]')
93     #axsH[1].scatter(Esubp,Psubp)
94     #axsH[1].set_title('P(E)')
95     #axsH[1].set_ylabel('P [uC/cm^2]')
96     #axsH[1].set_xlabel('E[kV/cm]')
97     #plt.show()
98
99
100
101
102     #Defining the curve
103     def pol_8(x,a,b,c,d,e,f,g,h,i):
104         return a+b*x+c*x**2+d*x**3+e*x**4+f*x**5+g*x**6+h*x**7+i*x**8
105
106     #Fitting the curve
107     params, cov = curve_fit(pol_8, E, P)
108
109     #T = np.array
110     ([26.6,29.5,32.8,35.7,38.7,41.7,44.9,48.6,51.9,54.8,57.8,63.8,66.8,69.8,75.8,81.8,87.8,
111
112     #Efit = np.linspace(0,16,10) #I put 5 because we want the specific
113     value for 0,5,10,15,20 kV/cm
114     Pfit = pol_8(Efit, *params)
115
116     #Plotting the fit
117
118     if (j%interval == 0):
119         plt.scatter(E,P, s= 7,label='T = {:.0f} K'.format(T[j]))
120         #plt.plot(Efit,Pfit)
121         plt.ylabel('P (uC / cm$^2$)',fontsize = 12)

```

```

119     plt.xlabel('E (kV / cm)',fontsize = 12)
120
121
122
123     #Creating the Field and Polarization textfiles
124     Efile = np.savetxt(fieldsfile,Efit,delimiter = " ")
125     #Pfile = np.zeros((len(T),len(Efit)+1))
126
127     for i in range(len(Efit)):
128         Pfile[j,i+1] = Pfit[i]
129     j = j+1
130
131 plt.legend(bbox_to_anchor = (1,1))
132 plt.show()
133
134 for i in range(len(T)):
135     Pfile[i,0] = T[i]
136
137 Pfile = np.savetxt(polfile,Pfile,delimiter = "\t ",newline = '\n')
138
139 #Derivative matrix calculation, previous to the entropy variation
    calculation
140 datafields = np.loadtxt(fieldsfile,delimiter = " ", unpack = False)
141 dataPolT = np.loadtxt(polfile,delimiter = " ", unpack = False )
142
143 def power_low(x,k,gamma):
144     return (x*k)**(-gamma)
145
146 params1,cov1 = curve_fit(power_low,T,Pr)
147
148 print(params1)
149
150 plt.scatter(T,Pr,s = 7)
151 plt.axvline(x=309.46, color='dimgray', linestyle='--')
152 # plt.plot(T,power_low(T,*params1),'--',label = 'f(x) = $(x*k)^{-\gamma}$')
153 plt.ylabel("Pr (uC / cm$^2$)",fontsize = 12)
154 plt.xlabel("T (K)",fontsize = 12)
155 #plt.legend()
156 plt.show()
157
158 #Plotting P(E) for all temperatures
159
160
161 derivMatrix = np.zeros((len(T)-2,len(Efit)))
162
163 for i in range(len(T)-2):
164     for j in range(len(Efit)):

```

```

165     derivMatrix[i,j] = 0.5*((dataPolT[i+1,1+j] - dataPolT[i,1+j])/
    dataPolT[i+1,0] - dataPolT[i,0]) + (dataPolT[i+1,1+j] - dataPolT[i+2,1+
    j])/((dataPolT[i+1,0] - dataPolT[i+2,0]))
166
167
168 #Entropy plot
169 Tp = np.array
    ([29.5,32.8,35.7,38.7,41.7,51.9,54.8,57.8,63.8,66.8,69.8,75.8,81.8,87.8])
170
171 Tp = Tp+273
172 Ep = np.array([2.43,4.86,7.29,9.71,12.14,14.57,17])
173 Entropy = np.zeros(len(T)-2)
174 DeltaT = np.zeros(len(T)-2)
175 # Define five colors in the blue scale
176 colors = ['#00008B', '#0000CD', '#0000FF', '#1E90FF', '#4169E1', '#6495ED',
    '#87CEFA', '#ADD8E6', '#B0E0E6']
177 colors_comp = [ "#36454F" , "#8B0000" , "#0000CD", "#000000", "#1E90FF" , "#
    DC143C", "#000080"]
178
179 # fig, axs = plt.subplots(1, 2, figsize=(12, 5))
180
181 for k in range(len(Efit)-1):
182     for i in range(len(T)-2):
183         Entropy[i] += 0.5*(datafields[k+1] - datafields[k])*(derivMatrix[i,
    k] + derivMatrix[i-1,k])/6.121 # density in g/cm^3
184         DeltaT[i] += 0.5*(datafields[k+1] - datafields[k])*(derivMatrix[i,k
    ] + derivMatrix[i-1,k])/6.121*Tp[i]/435 #specific heat aprox
185
186 parameter_value = Ep[k]
187 plt.scatter(Tp,-Entropy,color = colors[k],label='E = {:.0f} kV / cm'.
    format(parameter_value))
188 plt.plot(Tp,-Entropy, '--',color = colors[k])
189 plt.ylabel('$\Delta S$ (J / Kg K)',fontsize = 12)
190 plt.xlabel('T (K)',fontsize = 12)
191
192 #     axs[1].scatter(Tp,-DeltaT,color = colors[k],label='E = {:.0f} kV / cm
    '.format(parameter_value))
193 #     axs[1].plot(Tp,-DeltaT, '--',color = colors[k])
194
195 # axs[1].set_ylabel('$\Delta T$ (K)',fontsize = 12)
196 # axs[1].set_xlabel('T (K)',fontsize = 12)
197 #axs[0].legend()
198 #axs[1].legend()
199 #axs[0].set_xlim(302.5,347.5)
200 #axs[1].set_xlim(302.5,347.5)
201 #axs[0].set_ylim(-0.015,0.265)
202 #axs[0].set_ylim(bottom=0)
203 #axs[1].set_ylim(-0.025,0.275)
204 plt.legend(bbox_to_anchor = (1,1))

```



```

202 plt.show()
203
204 DeltaT = np.zeros(len(T)-2)
205 #Temperature change plot
206 for k in range(len(Efit)-1):
207     for i in range(len(T)-2):
208         DeltaT[i] += 0.5*(datafields[k+1] - datafields[k])*(derivMatrix[i
209             ,k] + derivMatrix[i-1,k])/6.121*Tp[i]/435 #specific heat = aprox
210
211     parameter_value = Ep[k]
212     plt.scatter(Tp,-DeltaT,color = colors[k],label='E = {:.0f} kV / cm'.
213         format(parameter_value))
214     plt.plot(Tp,-DeltaT, '--',color = colors[k])
215     plt.ylabel('$\Delta T$ (K)',fontsize = 12)
216     plt.xlabel('T (K)',fontsize = 12)
217     # plt.show()
218
219 plt.legend(bbox_to_anchor = (1,1))
220 plt.show()
221
222 DeltaT = np.zeros(len(T)-2)
223
224 aux = 0
225
226 parameter_value = Ep[aux]
227
228 for k in range(len(Efit)-1):
229     for i in range(len(T)-2):
230         DeltaT[i] += 0.5*(datafields[k+1] - datafields[k])*(derivMatrix[i,k
231             ] + derivMatrix[i-1,k])/6.121*Tp[i]/435 #specific heat = aprox
232         parameter_value = Ep[k]
233         if(aux > 2) and (aux != 4):
234             plt.scatter(Tp-273,-DeltaT,color = colors_comp[aux],label='E = {:.0
235                 f} kV / cm'.format(parameter_value))
236             plt.plot(Tp-273,-DeltaT, '--',color = colors_comp[aux])
237             plt.ylabel('$\Delta T$ (°C)',fontsize = 12)
238             plt.xlabel('T (°C)',fontsize = 12)
239
240         aux = aux+1
241
242 plt.xlim(0, 70)
243 plt.legend()
244 plt.show()

```