

## Método de análisis térmico dieléctrico

R. ROQUE Y J.C. ANTUÑA

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas,  
Ciudad de La Habana, Cuba*

*Recibido: 25 de marzo de 1983*

**ABSTRACT.** It is proposed an analysis method based on the measurements of the resistivity, dielectric constant and dielectric loss of a cylindrical capacitor with temperature. Method is based on the utilization of a bridge for the determination of the variations of the different properties with temperature. It was measured too independently the resistivity and the dielectrical constant. Finally it was encountered a qualitative explanation for the process involved.

**RESUMEN.** Se propone un método de análisis de fases basado en la medición de las variaciones conjuntas de la resistividad, constante dieléctrica y ángulo de pérdidas de un capacitor cilíndrico con la temperatura. El método se basa en la medición de la descompensación de un puente de corriente alterna en el cual el capacitor cilíndrico es un elemento del circuito. Se midió además de la variación independiente de la resistencia y la constante dieléctrica. Finalmente, en base a un análisis de la teoría de la conductividad, polarizabilidad y pérdidas dieléctricas se da una explicación cualitativa del fenómeno.

### INTRODUCCION

Para el estudio de las sustancias minerales, sus transformaciones de fases y los diferentes procesos que ocurren en ellas se emplean en la actualidad, entre otras, las técnicas de Difracción de Rayos X<sup>1,2</sup>, Espectroscopia Infrarroja<sup>3</sup>, Espectroscopia Mössbauer<sup>4</sup>, Microscopia Electrónica<sup>5</sup>, etc.

Por otra parte, se utilizan también técnicas de análisis térmico, como son el ATD (Análisis Térmico Diferencial)<sup>6</sup>, ATG (Análisis Térmico Gravimétrico)<sup>7</sup>, Análisis Térmico Derivatográfico<sup>7</sup>, etc. . También se emplean dilatómetros<sup>8</sup>, resistómetros<sup>8</sup>, así como la variación de las propiedades magnéticas con la temperatura<sup>9</sup>.

El método propuesto, el cual fue publicado antes de forma parcial<sup>10,11</sup>, es una variación de las técnicas térmicas expuestas anteriormente, siendo sensible a propiedades distintas, por la forma del circuito, así como por la celda de medición, todo lo cual permite medir la capacidad y resistencia eléctrica, así como la pérdida dieléctrica de la muestra y el capacitor a medida que aumenta o disminuye la temperatura. Recientemente se describieron<sup>12-14</sup> métodos de análisis térmico que emplean los cambios en las propiedades dieléctricas con la temperatura de forma diferente a la del método que aquí se propone.

También existe una patente<sup>15</sup> donde se describe la celda en forma de capacitor cilíndrico sin detallar el método de medición.

### *Conductividad en dieléctricos y semiconductores*<sup>16-20</sup>

La conductividad a través de dieléctricos y semiconductores, se realiza por medio de los iones, electrones y huecos. Los iones se difunden a través de la red del sólido por las vacancias, intersticios, dislocaciones, poros, fronteras de granos, etc., mientras que los electrones y huecos lo hacen saltando de ion a ion de la red o por las bandas. Las características físicas del proceso de conducción en los dieléctricos y semi-conductores (o sea, si la conducción es por iones, electrones, huecos, a través de las dislocaciones, vacancias, intersticios o fronteras de granos) dependerá del material en cuestión, su textura, historia, temperatura, presión, etc.

### *Polarizabilidad y pérdidas dieléctricas*

La polarización se puede producir en los sólidos por diferentes mecanismos: orientación de dipolos y deformación, transferencia de carga especial, etc.<sup>21-25</sup>.

La orientación de dipolos no es más que el proceso de reorientación preferencial de los mismos, producto de que termodinámicamente en presencia de un campo eléctrico, su posición más estable es aquella en que los vectores momento dipolar están paralelos al vector campo eléctrico<sup>26</sup>. Esta polarización tiene un tiempo característico de establecimiento o tiempo de relajación<sup>27,28</sup>, que va de  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$  s, o sea, cuando la frecuencia del campo eléctrico es superior a  $10^6$  y  $10^{10}$  Hz, este tipo de polarizabilidad no se manifiesta.

La polarizabilidad por deformación puede ser electrónica o iónica; la primera es producto del desplazamiento del centro de gravedad de las nubes electrónicas con respecto al núcleo atómico, debido a la interacción de los electrones con el campo eléctrico, cuyo tiempo de relajación es del orden de  $10^{-15}$  a  $10^{-14}$  s. En el caso de la polarizabilidad iónica el mecanismo está dado por el desplazamiento relativo de unos iones con respecto a los otros y su tiempo de relajación es del orden de  $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  s.

En el proceso de transferencia de cargas espaciales se manifiestan varios mecanismos relacionados todos con el salto, térmicamente activado, de cargas hacia distintos sitios de la red del sólido. Estas cargas pueden ser iones y vacancias que se forman en pares y que constituyen dipolos, los cuales van saltando de sitio en sitio de acuerdo con las leyes de la difusión en los sólidos<sup>29</sup>, creando de esta forma un mecanismo de polarización, cuyo tiempo de relajamiento debe ser del orden de la frecuencia de salto que es de  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  s. Otro mecanismo está relacionado con la presencia de excitones<sup>30,32</sup>, que al ser pares electrón-hueco, separados por una distancia determinada, constituyen también dipolos que pueden orientarse producto de que tienen movilidad en la red del sólido.

Por otra parte, los polarones y electrones ligados<sup>33</sup>, al poder formar dipolos con las cargas positivas y saltar de posición, también constitu-

yen un mecanismo de polarización, activada térmicamente, con un tiempo de relajación caracterizado por la frecuencia de salto<sup>34,35</sup>.

## MATERIALES Y METODOS

### *Analizador térmico dieléctrico*

El equipo (Fig. 1) consiste en una celda de medición, la cual contiene la sustancia a analizar en forma de polvo, que se encuentra en un horno, que permite variar la temperatura a una velocidad predeterminada. Dicha celda es en esencia un capacitor cilíndrico y forma parte de un puente de corriente alterna (Fig. 2). Este puente está formado por dos resistencias y por dos capacitores, uno de los cuales es la celda de medición. La descompensación se mide con un multímetro Phillips PM-2403 conectado al circuito de la forma usual.

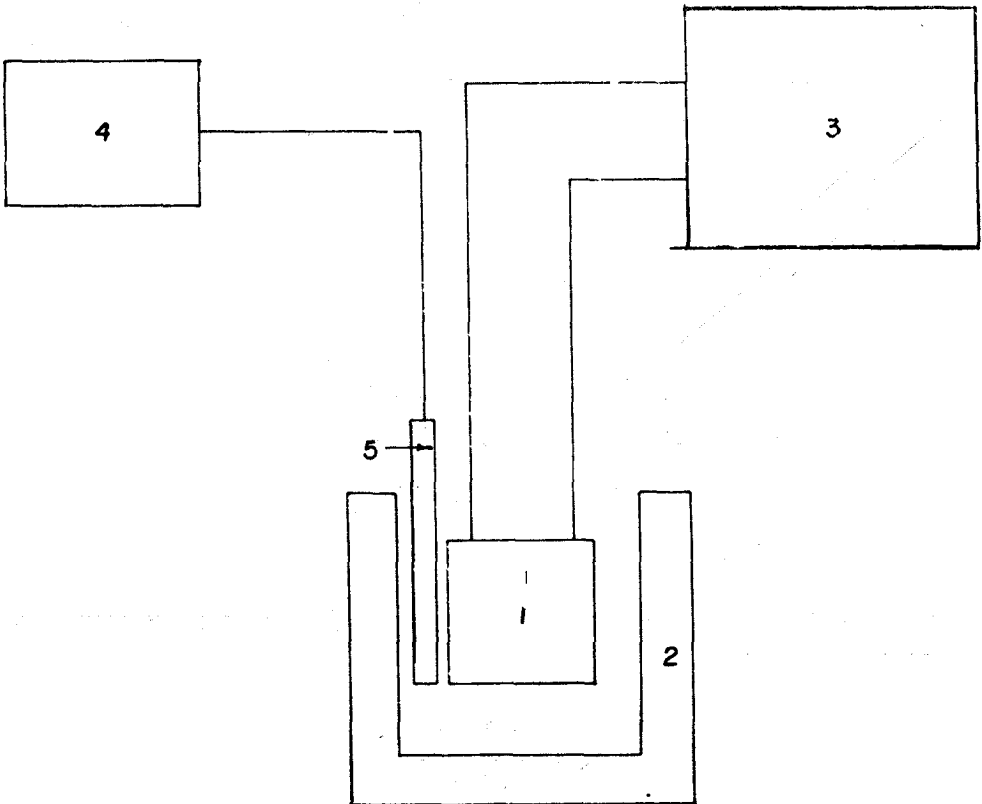


Fig. 1. Diagrama de bloques del equipo. 1. Celda de medición, 2. Horno, 3. Circuito de medición, 4. Milivoltímetro digital, 5. Termopar

### *Método de medición*

El método se basa en medir la descompensación del puente al variar la temperatura de la celda de medición al calentarla y al enfriarla. La

medición se realizó de la forma siguiente: se midió el voltaje de descompensación inicial, (a temperatura ambiente) y se comenzó el proceso de calentamiento-enfriamiento (calentamiento hasta 1 000 °C y enfriamiento desde 1 000 °C hasta temperatura ambiente), midiéndose los voltajes en función de la temperatura, primero con la celda de muestra cargada y después con la celda vacía (lo cual fue necesario hacer, pues la celda vacía de medición como tal, cambiaba sus características con la temperatura).

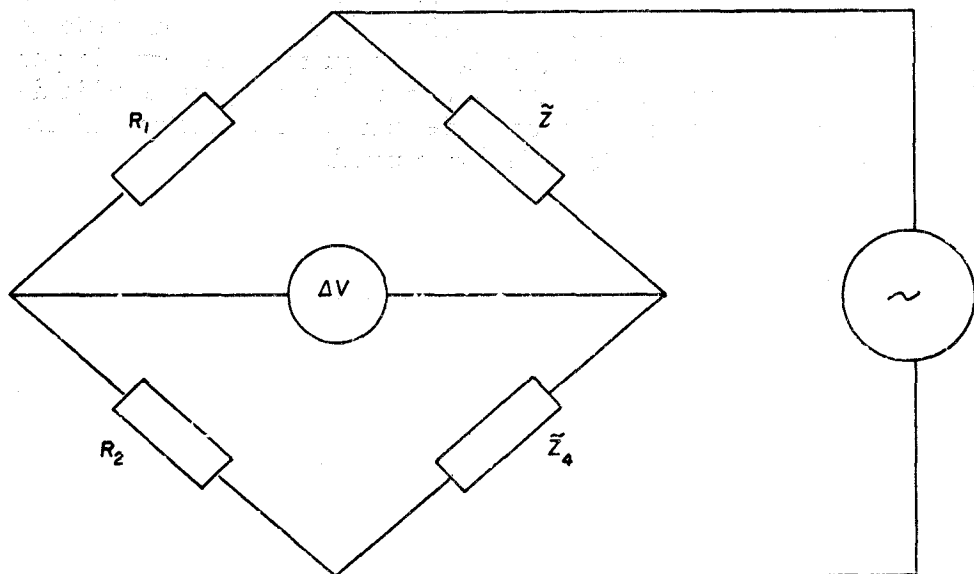


Fig. 2. Circuito de medición

$$R_1 = 3,3 \text{ M}\Omega$$

$$R_2 = 0,1 \text{ M}\Omega$$

$$\tilde{Z}_4 = -j 6 \text{ M}\Omega$$

$$\Delta V = 220 \text{ V}$$

$\tilde{V}$  = descompensación del puente;  $\tilde{Z}$  = celda de medición

De esta forma, se tomó como parámetro ( $\eta$ ) para caracterizar este proceso el siguiente:

$$\eta = \frac{V_T^s - V_T}{V_0^s - V_0}$$

donde:

$V_T^s$ : Voltaje de descompensación para la temperatura T de la celda cargada

$V_T$ : Voltaje de descompensación para la temperatura T de la celda vacía

$V_0^s$ : Voltaje de descompensación para la temperatura ambiental de la celda cargada

$V_0$ : Voltaje de descompensación para la temperatura ambiental de la celda vacía

Los resultados fueron expresados en forma de gráficos de  $\eta$  en función de la temperatura.

*Medición de la "constante dieléctrica" (\*). Muestras en forma de polvo.*

Con ayuda de la celda descrita anteriormente, la cual se conectó convenientemente a un medidor de constante dieléctrica GK — 68 de la VEB ANALITIK, se realizaron mediciones de la variación con la temperatura (la cual se varió de la misma forma que en los experimentos realizados con el analizador térmico dieléctrico, utilizando el mismo horno y la misma velocidad de calentamiento) de la "constante dieléctrica" de los polvos previamente analizados con el analizador, graficándose el parámetro  $\xi$  en función de la temperatura:

$$\xi = \frac{E_T^s}{E_0^s}$$

donde:

$E_T^s$ : "Constante dieléctrica" de los polvos a la temperatura T

$E_0^s$ : "Constante dieléctrica" de los polvos a la temperatura ambiente

*Medición de la resistencia de las muestras en forma de polvo*

La celda de medición se conectó en serie con una fuente de voltaje de la DIE, CENIC con un voltaje de 20 V de corriente directa y con el multímetro PM-2403 lo que permitió medir la corriente que circulaba por la celda en función de la temperatura (bajo las mismas condiciones de calentamiento-enfriamiento así como cargada y vacía), graficándose el parámetro  $\alpha$  vs T.

$$\alpha = i_T^s - i_T / i_0^s - i_0$$

donde:

$i_T^s$ : Corriente que circula por la celda cargada a la temperatura T

$i_T$ : Corriente que circula por la celda vacía a la temperatura T

$i_0^s$ : Corriente que circula por la celda cargada a la temperatura ambiente

$i_0$ : Corriente que circula por la celda vacía a la temperatura ambiente

\* El término "constante dieléctrica" se escribe entre comillas en el texto, debido a que se mide un polvo cuya textura, granulometría, etc., influye en este parámetro, que por tanto carece en estas mediciones del material en cuestión.

### Sustancias empleadas

Se utilizó zeolita cax, gel de sílice, óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), de las firmas Reachim y Analar, todas puras para análisis.

### RESULTADOS Y DISCUSION

Como se explicó en el método de medición se graficó el parámetro  $\eta$  en función de la temperatura, obteniéndose curvas características y repetibles para cada una de las sustancias estudiadas.

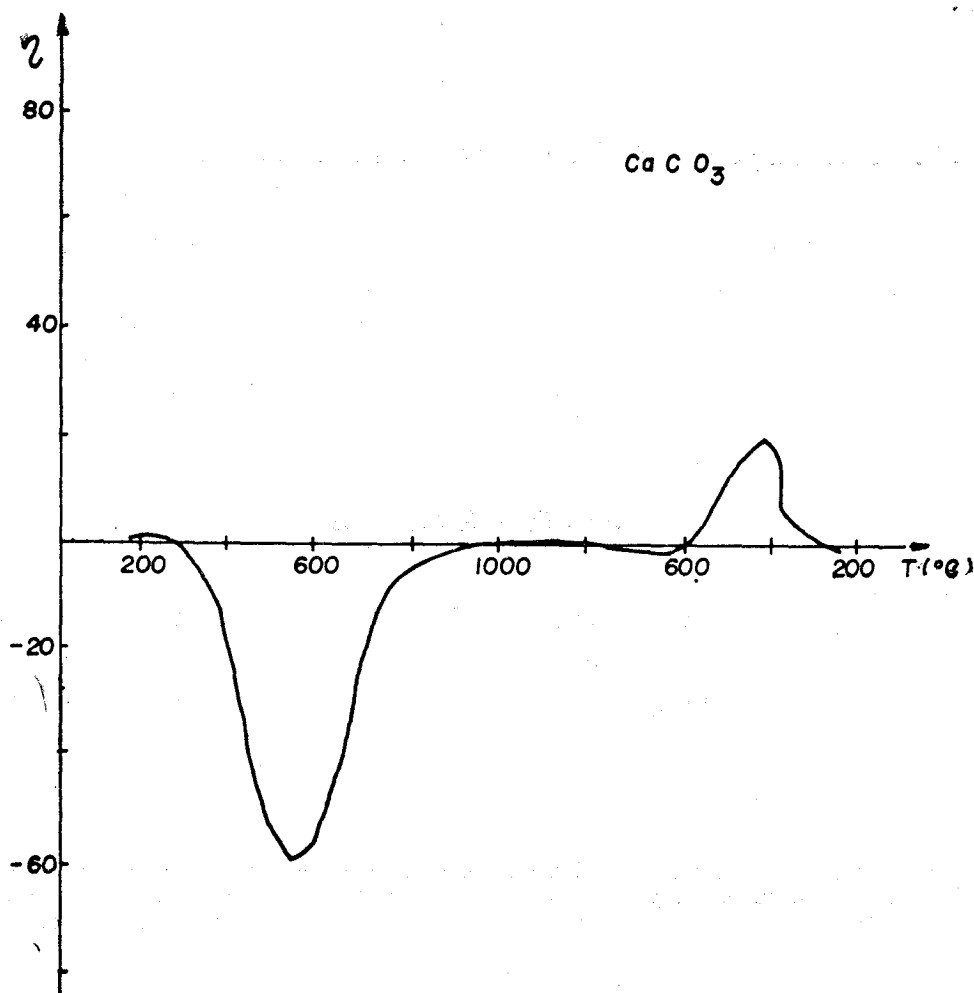


Fig. 3. Espectro del  $\text{CaCO}_3$  correspondiente al Análisis Térmico Dieléctrico

Para el  $\text{CaCO}_3$  se obtuvo un pico de 300 a 900 °C (Fig. 3), el cual está relacionado con la transformación de fases  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  (la cual se refleja en los diagramas de ATD, ATG, DTG<sup>36</sup> en un pico que va de 600 a 900 °C) con las variaciones de la resistencia de conducción, resistencia de pérdida e impedancia capacitiva con la temperatura.

En la zeolita CaX (Fig. 4), el espectro resultante muestra dos picos, uno de 100 a 600 °C y el otro de 600 a 1 000 °C, coincidiendo con los datos publicados<sup>37</sup>, los que indican que con el aumento de la temperatura aparecen en el ATD dos picos, el primero debido a la pérdida de agua y el segundo a la ruptura de la estructura.

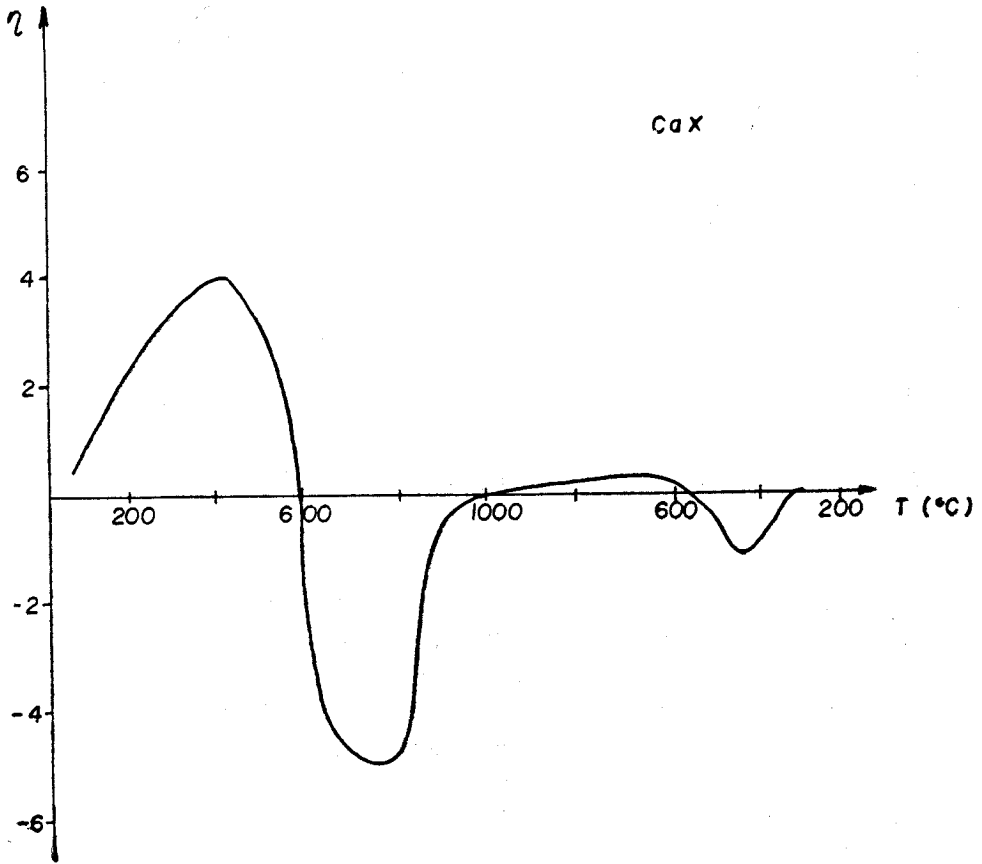


Fig. 4. Espectro de la zeolita CaX correspondiente al Análisis Térmico Dieléctrico

El espectro obtenido para la gel de sílice (Fig. 5), presenta un pico de 300 a 900 °C, correspondiente a la desorción de agua, pues este material al ser amorfo, no debe experimentar transformaciones de fases en este rango de temperatura.

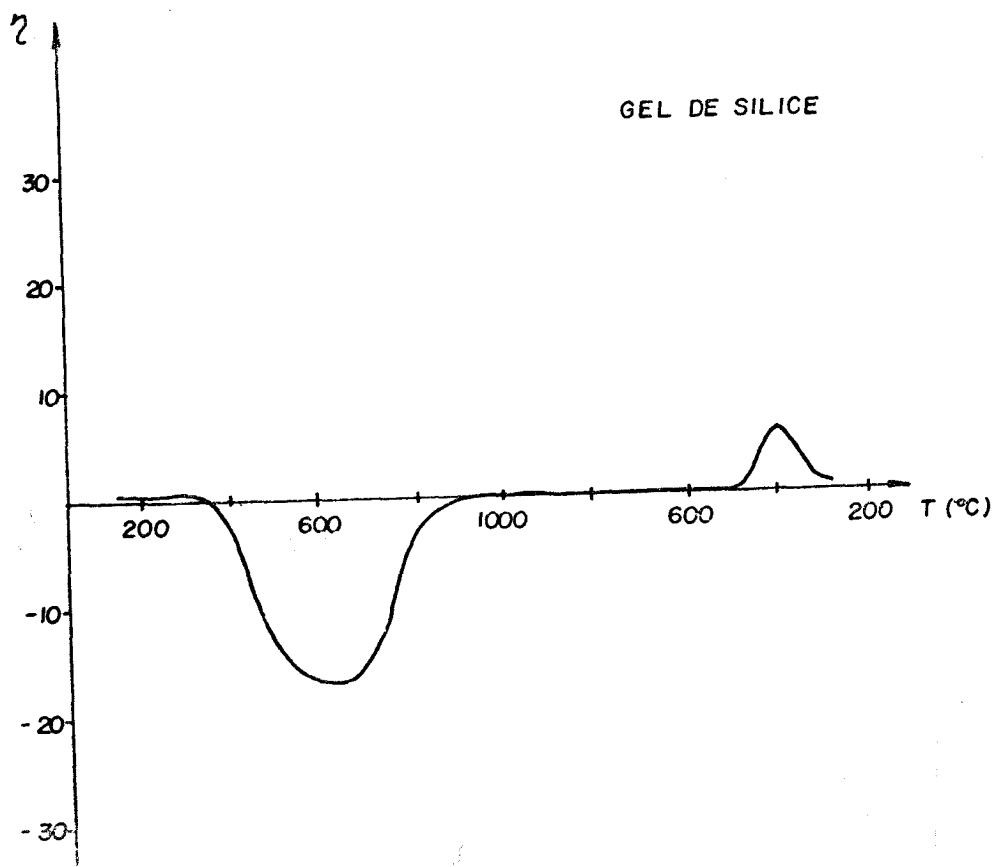


Fig. 5. Espectro de la gel de sílice correspondiente al Análisis Térmico Dieléctrico

Con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 6), el espectro muestra dos picos muy atenuados alrededor de los 400 y 700 °C, adjudicándosele el primero a la desorción de agua y el segundo a fenómenos de variación de la resistencia de pérdidas, resistencia de conducción e impedancia capacitiva.

Los resultados expuestos anteriormente constituyen los espectros característicos de estas sustancias en el Análisis Térmico Dieléctrico.

No se pretendió explicar la región de enfriamiento porque como es sabido<sup>38</sup>, la mayoría de los cambios que sufren con la temperatura los minerales, y materiales cerámicos no son reversibles.

Para explicar los espectros obtenidos se midió la variación de la resistencia y la "constante dieléctrica" bajo el mismo régimen de calentamiento-enfriamiento, obteniéndose para la resistencia curvas simétricas, (Figuras de la 7 a la 9), en las que no es posible detectar transformaciones de fases, desorción de agua, pérdida dieléctrica y demás efectos que tienen lugar en las sustancias con el aumento de la temperatura.

Las curvas obtenidas para la variación de la "constante dieléctrica" con la temperatura, son también decrecientes así como reversibles (Figura de la 10 a la 12).

De las mediciones señaladas anteriormente, se observa que éstas no permiten explicar por sí solas los espectros obtenidos, debiéndose buscar el porqué de los mismos en la acción integradora del circuito ante el comportamiento de las múltiples propiedades, que como se discutió en la introducción, varían con la temperatura.

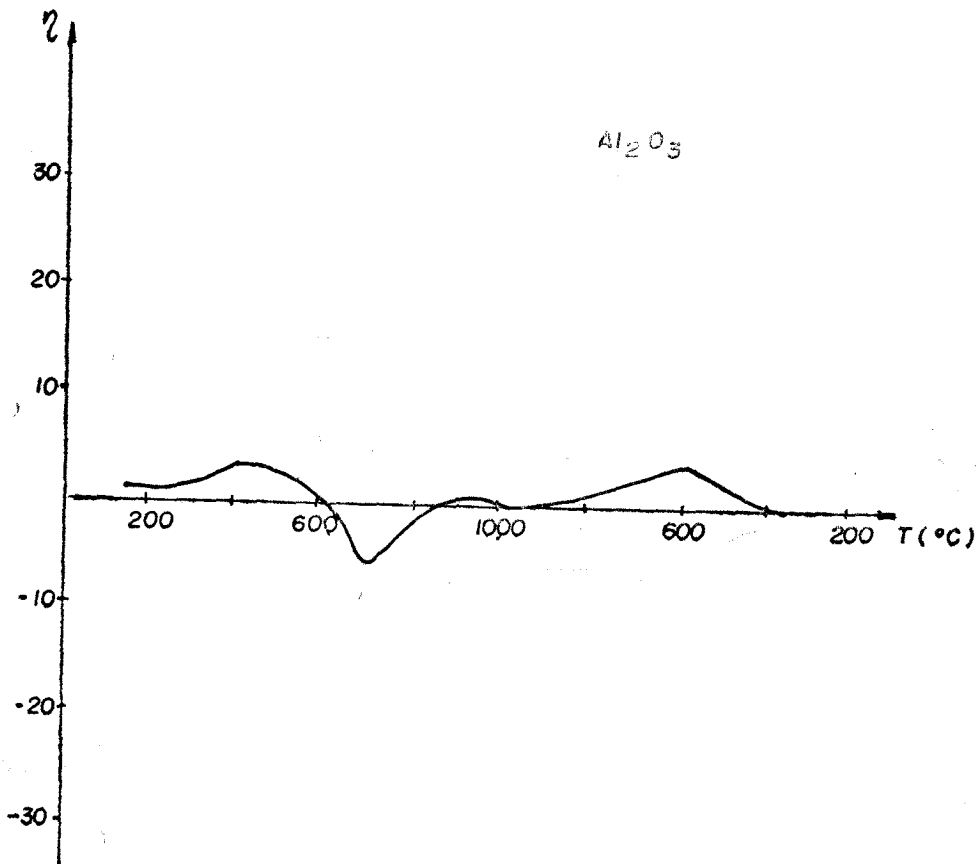


Fig. 6. Espectro del  $Al_2O_3$  correspondiente al Análisis Térmico Dieléctrico

Partiendo de la celda como un capacitor real (Fig. 13), así como de considerar el puente compensado a temperatura ambiente, se obtiene que la descompensación del mismo vendrá dada por:

$$\Delta V \propto e^{i\omega t} = \frac{X_c^2 (R_c + R_p) + R_p^2 + j(1 - R_p - R_c) X_c R_p}{R_p^2 - X_c^2 (R_p + R_c)^2}$$

Donde  $X_c$  : es la reactancia capacitiva:

$$X_c = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{j\omega \epsilon C_0} \quad (1)$$

Con:  $C_0 = \frac{1}{2 \ln \frac{r_2}{r_1}}$  (para un capacitor cilíndrico)

$R_c$  es la resistencia de conducción:

$$R_c = \frac{\rho_c}{2\pi} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad \rho_c = \frac{1}{\sigma_c} \quad (2)$$

$R_p$  es la resistencia de pérdidas:

$$R_p = \frac{\rho_p}{2\pi} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad \rho_p = \frac{1}{\sigma_p} \quad (3)$$

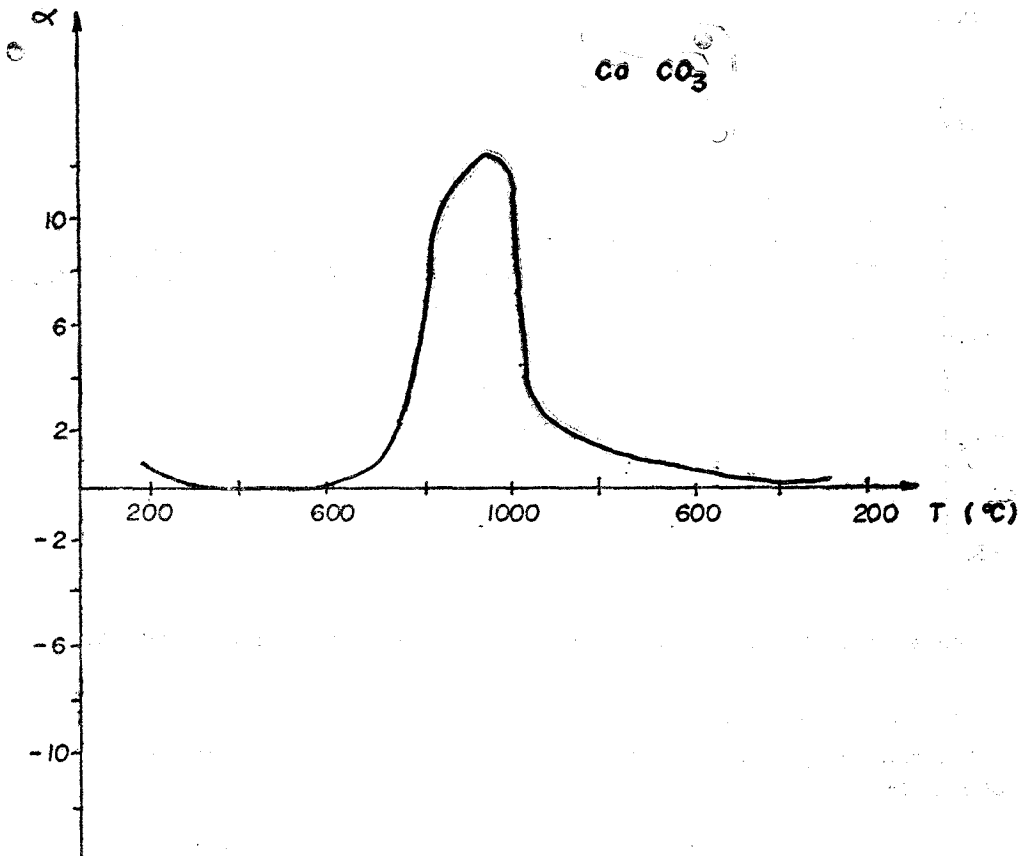


Fig. 7. Gráfica de  $\alpha$  vs Temperatura para el  $\text{CaCO}_3$

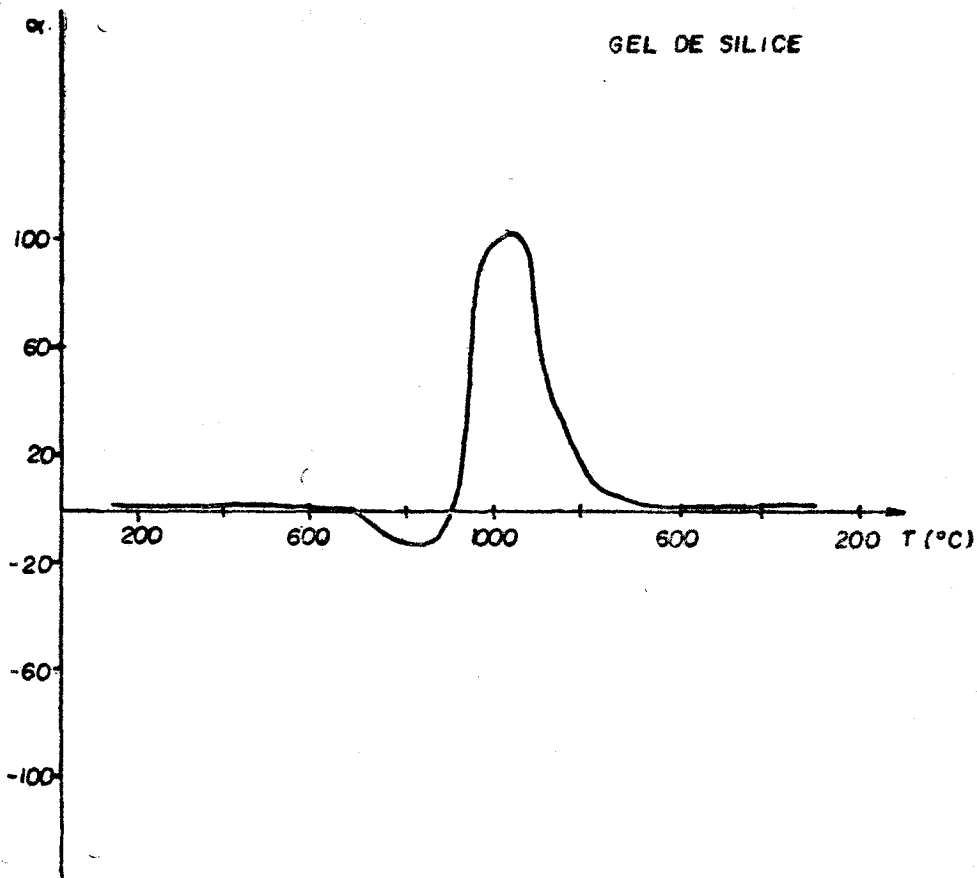


Fig. 8. Gráfica de  $\alpha$  vs Temperatura para el gel de sílice

De acuerdo con la expresión (1) la reactancia capacitiva aumenta al disminuir la constante dieléctrica con la temperatura.

Por otra parte, de las expresiones (2) y (3) se concluye (tomando en cuenta que  $\sigma_p$  y  $\sigma_c$  aumentan con la temperatura) que tiene lugar el decrecimiento de las resistencias de pérdidas y de conducción. Todo esto unido a la variación de estos propios parámetros con las transformaciones de fases y la expresión de  $\Delta V$  en la que todos aparecen envueltos, permite concluir, que por haber efectos de distinto sentido con el aumento de la temperatura, es posible la existencia de picos como se observa realmente. No es posible, en estos momentos, predecir de una forma cuantitativa exacta el espectro de las variaciones de las propiedades elementales con la temperatura, lo cual será el objetivo de futuros trabajos.

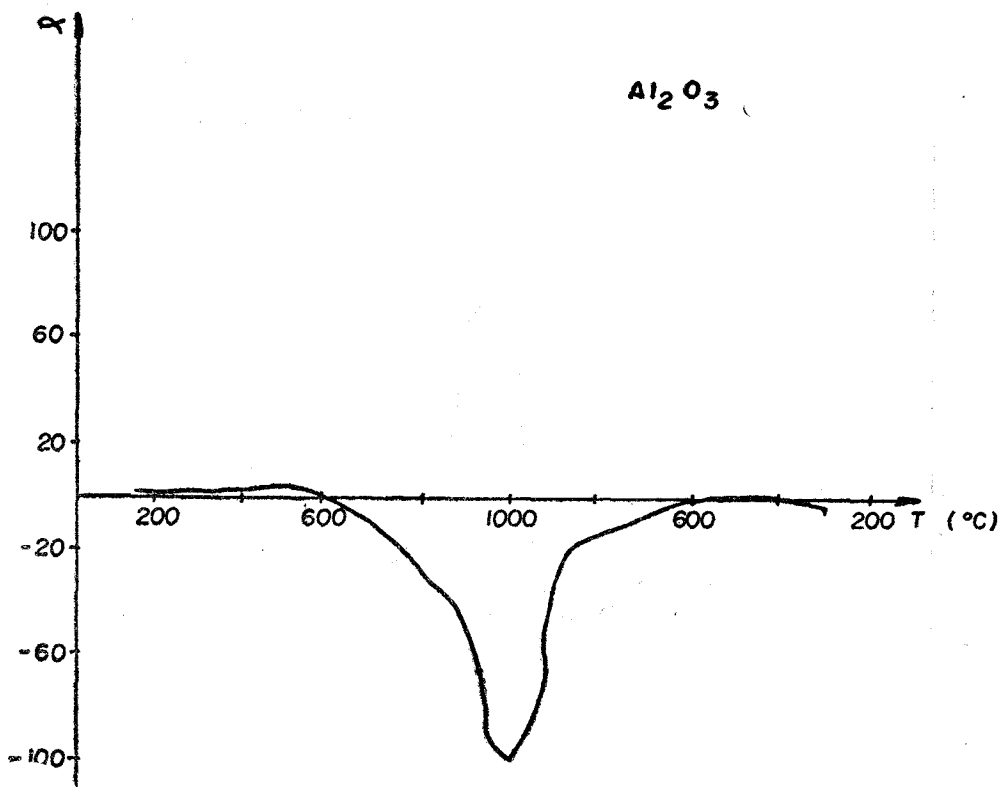


Fig. 9. Gráfica de  $\alpha$  vs Temperatura para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$

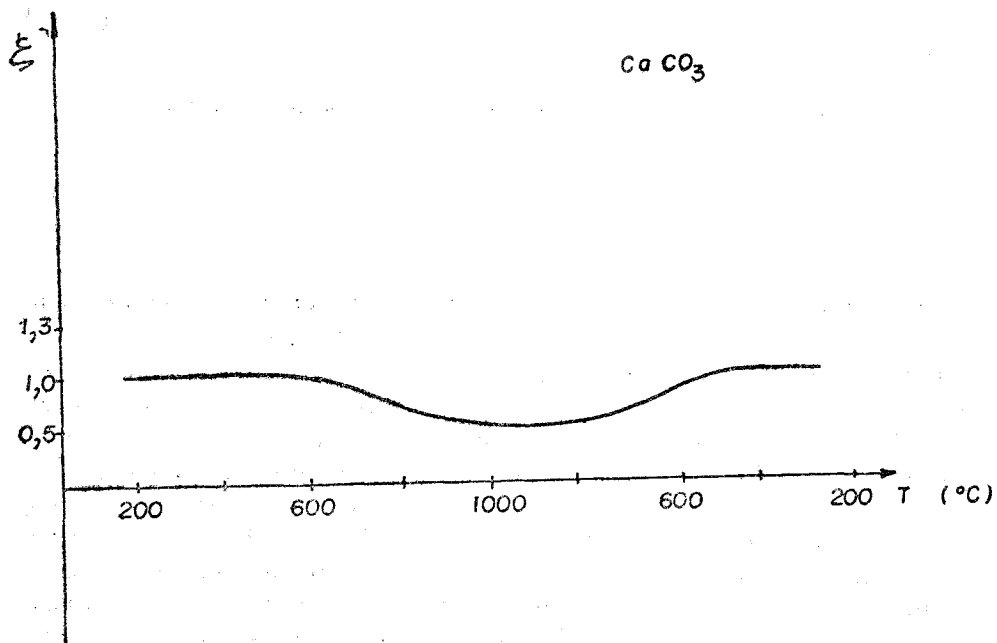


Fig. 10. Gráfica de  $\zeta$  vs Temperatura para el  $\text{CaCO}_3$

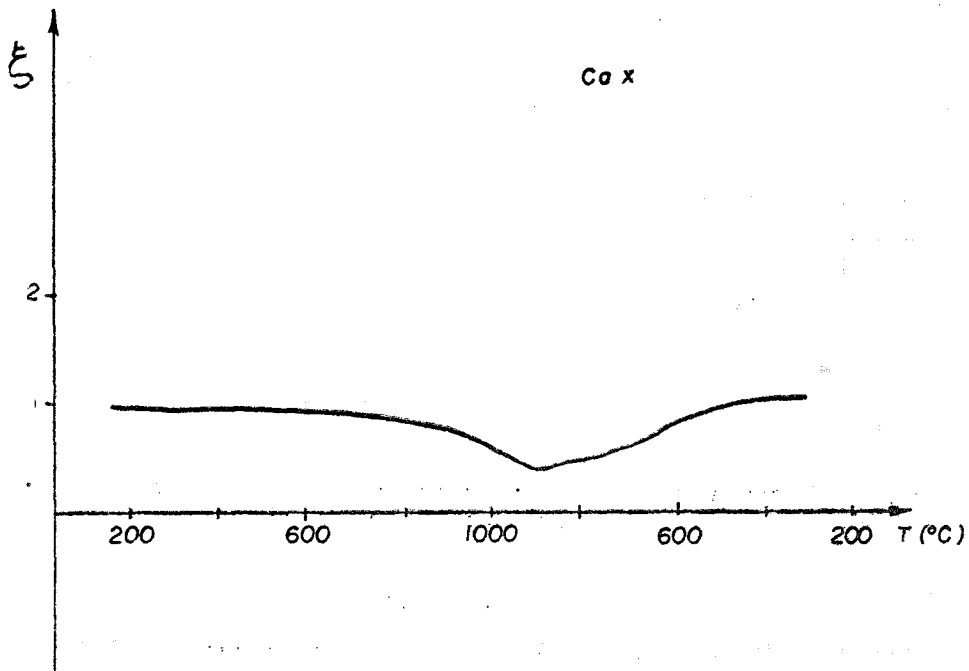


Fig. 11. Gráfica de  $\zeta$  vs Temperatura para la zeolita CaX

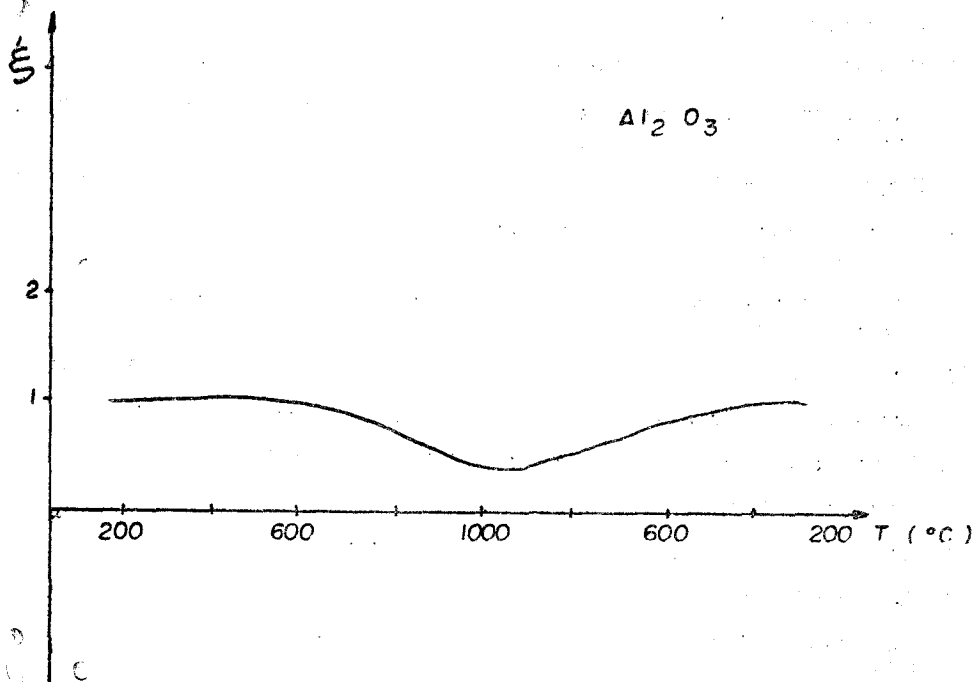


Fig. 12. Gráfica de  $\zeta$  vs Temperatura para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$

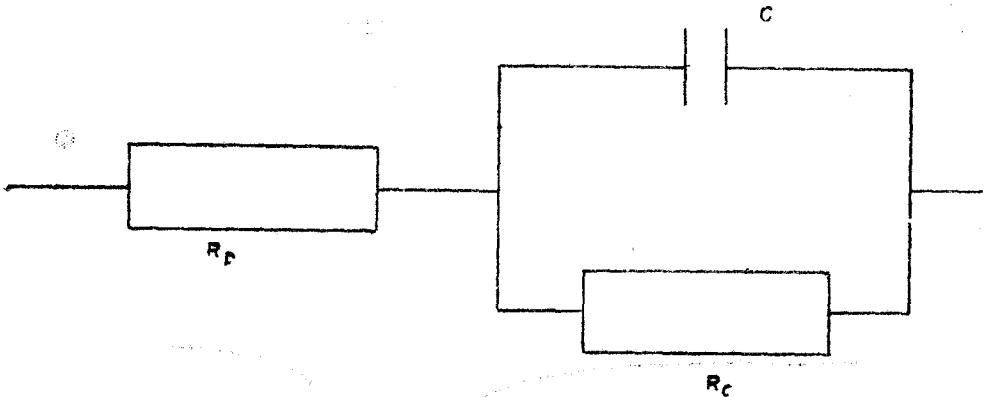


Fig. 13. Diagrama de  $Z$  •  $R_p$  = resistencia de pérdidas;  $R_c$  = resistencia de conducción;  $C$  = capacidad

#### REFERENCIAS

1. CULLITY R. D. Elements of X Ray Diffraction. Addison Wesley, USA, 1967.
2. KLUG H. D. AND LEROY E. A. X Ray Diffraction procedures. John Wiley and Sons. N. Y., 1974.
3. RAO C. N. Chemical applications o Infrared Spectroscopy. Academic Press. N. Y., 1963.
4. GOL DANSKI V. I. Chemical applications of Mössbauer Spectroscopy. Pergamon Press. Londres, 1968.
5. HALL C. E. Microscopia Electrónica, Ediciones Urmo. Barcelona, 1970.
6. MACKENZIE R. C. Differential Thermal Analysis (Tome 1). Academic Press, Londres, 1972.
7. DUVAL C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elesevier Press. Texas, 1963.
8. Bruce Chalmers (Ed.) Physical Examination of Metals. Edward Arnold (Publishers). Londres, 1960.
9. BERKOWITS A. G. AND KNELLER E. (Ed.) Magnetism and Metallurgy (Tome 1) Academic Press N. Y. 1969.
10. ROQUE R. M., ROQUE R. Y MORALES F. Solicitud de patente 35142 ONIITEM, Cuba.
11. ROQUE R. M. Y MORALES F. *Revista de Ciencias Químicas* 12, 235, 1981.
12. REJESWAR K. *Thermochim. Acta* 26, 1, 1978: 33, 159, 1979.
13. NOTTENBURG R. *Anal. Chim.* 51, 1149, 1979.
14. NOTTENBURG R. *J. Solid State Chem.* 28, 145, 1979.
15. Patente (GO 1N /25/18, U. S.)
16. FROMHOLD A. T. Theory of Metals oxidation (Page 88) North-Holland. N. Y., 1976.
17. DIGMAN M. J. *J. Phys. Chem. of Solids* 34, 1227 1973: 34, 1235, 1973.

18. KRÖGER F. A. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland, Amsterdam, 1964.
19. KUBASCHEWSKI O. AND HOPKINS B. E. *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworths, London, 1967.
20. KOFSTAD P. *High Temperature Oxidation of Metals*. John Wiley and Sons, N. Y., 1966.
21. JONSCHER A. K. *Nature* 253, 717, 1975.
22. JONSCHER A. K. *Nature* 256, 566, 1975.
23. JONSCHER A. K. *Nature* 267, 676, 1977.
24. JONSCHER A. K. *Nature* 277, 185, 1979.
25. SHINDO K. *Mem. Shiga Univ.* 27, 1977.
26. DEBYE P. *Polar Molecules*. Dover N. Y. 1945.
27. TARAEV B. M. *Física de los materiales dieléctricos*. Editorial Mir, Moscú, 1978
28. PURCELL E. H. *Electricidad y Magnetismo* 9.16. Editorial Reverte, Barcelona, 1973.
29. BOSHTAIN B. S. *Difusión en Metales*. 60, Editorial Mir, Moscú, 1980.
30. FRENKEL J. *Phys. Rev.* 37, 17, 1276, 1931.
31. SLAETER J. C. AND SHOCKLEY W. *Phys. Rev.* 50, 705, 1936.
32. WANNIER G. H. *Phys. Rev.* 52, 131, 1937.
33. KUPER C. G. AND WHITFIELD G. D. (Ed.) *Polarons and Excitons*. Plenum Press, N. Y., 1963.
34. LANDAU L. ET LINFCHIT E. *Electrodinamique of Milieux. Continuos*. Editorial Mir, Moscú, 1969.
35. LANDAU L. AND LINFCHIT E. *Physique Statistique*, Editorial Mir, Moscú 1967.
36. LIPTAY G. (Ed) *Atlas of Thermoanalytical Curves*, 247, Akademia i Kiado, Budapest, 1972.
37. BREEK D. W. *Zeolites Molecular Science*, 443, John Wiley and Sons, N. Y., 1974.
38. KIRK R. E. AND OTHMER D. F. (Ed.) *Enciclopedia de Tecnología Química UTEHA*, México, 1961.