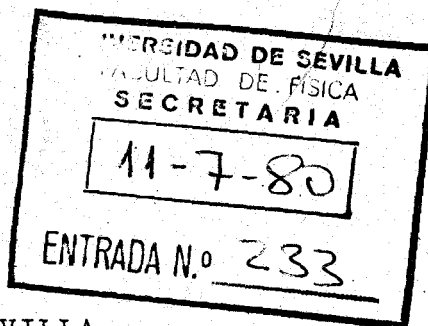


T.S-8

R. 372



UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA

MÉTODOS CALORIMÉTRICOS PARA LA MEDIDA DE COEFICIENTES  
TÉRMICOS DE CRISTALES SOMETIDOS A CAMPOS ELÉCTRICOS.  
ESTUDIO DEL S.T.G.

Memoria presentada  
para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias (Física)  
por Saturio Ramos Vicente

Director: D. Manuel Zamora Carranza  
Codirector: D. Jaime del Cerro González

Sevilla, Julio de 1980



## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. Manuel Zamora Carranza, Director de este trabajo, cuya confianza y valiosa ayuda han hecho posible su realización.

Al Dr. D. Jaime del Cerro Gonzalez por su constante dedicación y apoyo en todo el proceso de investigación.

Durante su estancia en el Departamento, el Dr. D. Emilio Rojas colaboró decididamente en impulsar este trabajo.

A todos mis compañeros del Departamento de Termología, por su estímulo y ayuda y especialmente a D. Alfredo Rey y a D. Jesus Moreno.

## INDICE

I. INTRODUCCION	5
II. DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL	12
A. Calorímetro	
B. Sistema de regulación de temperatura	
C. Sistema de medida	
Manipulación y discusión del sistema experimental	
III. METODO DE MEDIDA DEL CALOR ESPECIFICO	36
Introducción	
Estudio teórico del calorímetro	
Determinación de la respuesta teórica a un impulso térmico	
Calibración del calorímetro	
IV. MEDIDA DEL CALOR ESPECIFICO DEL SULFATO DE TRIGLICINA EN LAS PROXIMIDADES DE LA TRANSICION FERROELECTRICA	63
IV.1 Medidas a campo eléctrico nulo	
Introducción bibliográfica	
Resultados experimentales	
IV.2 Influencia del campo eléctrico aplicado sobre el calor específico	
IV.3 Ajuste de una expresión genérica a las distintas curvas del calor específico	
IV.4 Discusión de los resultados	

V. NUEVO METODO CALORIMETRICO PARA EL ESTUDIO DE  
PROPIEDADES PIROELECTRICAS DE MATERIALES

86

V.1. Introducción

V.2 Teoría del método

V.3 Medida del coeficiente piroeléctrico del  
STG a distintos campos eléctricos aplicados

V.4 Análisis de los resultados y comparación  
con la teoría termodinámica

CONCLUSIONES

109

## I. INTRODUCCION

La aparición de una polarización eléctrica espontánea en diversos cristales y agregados cristalinos y su dependencia con la temperatura es un fenómeno cooperativo conocido desde hace algunos siglos. Después de diversos avatares históricos, la piroelectricidad, como se conoce a la dependencia mencionada, ha vuelto a despertar un gran interés como consecuencia del reciente descubrimiento, en 1921 por Valasek, de la ferroelectricidad. La aplicación de los materiales piroeléctricos como detectores térmicos y energéticos, sobre todo en el estudio de la radiación electromagnética, han dado nuevo impulso al interés ya despertado por estos efectos.

En el contexto presentado, la medida simple y precisa del coeficiente piroeléctrico presenta una extraordinaria importancia por cuanto puede dar, junto con otros coeficientes, información básica sobre el comportamiento de los ferroeléctricos en sus transiciones. En efecto, se han vinculado, no sin razón, las transiciones de fase con la estabilidad de los sistemas bajo estudio (Teoría de Tisza), la cual está relacionada con la matriz de los coeficientes significativos del sistema, uno de los cuales es el coeficiente piroeléctrico.

Sea un sistema ferroeléctrico con magnitudes mecánicas y másicas constantes. La descripción experimental del sistema puede hacerse en función de los parámetros temperatura  $T$

y campo eléctrico  $E$ , que son los más fácilmente regulables y medibles. En ese caso, los parámetros extensivos del sistema, la entropía  $S$  y la polarización  $P$  pueden expresarse mediante:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_E dT + \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_T dE$$

$$dP = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_E dT + \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_T dE$$

donde  $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_E = \frac{C_E}{T}$  es el calor específico dividido por la temperatura,  $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_E = p$  es el coeficiente piroeléctrico y  $\left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_T = \chi$  la susceptibilidad eléctrica.

Reformulando las expresiones anteriores podemos escribir:

$$\begin{vmatrix} dS \\ dP \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{C_E}{T} & p \\ p & \chi_T \end{vmatrix} \begin{vmatrix} dT \\ dE \end{vmatrix}$$

La matriz de los coeficientes proporciona información sobre las ecuaciones de estado del sistema bajo estudio, pero además determina la estabilidad de los estados de equilibrio. En efecto la matriz presentada se conoce como matriz "complacencia" (compliance matrix) /1/ y /2/ que es la inversa de la matriz de rigidez (stiffness matrix), la cual determi-

na la estabilidad del sistema por la condición de que su determinante  $\Delta$  sea mayor o igual a cero:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{T}{C_p} & \frac{1}{\rho} \\ \frac{1}{\rho} & \frac{1}{\chi_s} \end{vmatrix} \geq 0 \quad \text{y} \quad C_p \geq 0$$

donde  $C_p$  es el calor específico a polarización eléctrica constante,  $\rho = (\partial P / \partial T)_S$  y  $\chi_s$  la susceptibilidad adiabática. Consecuentemente, un estudio experimental de  $\Delta$  ó de  $\Delta^{-1}$  y de sus coeficientes en las regiones de transición de fase debe proporcionar información básica sobre los mecanismos que desencadenan la misma.

No obstante, la experiencia demuestra que los valores de los coeficientes se ven afectados no solo por la muestra empleada sino incluso por la historia reciente de la misma. Un análisis adecuado de la estabilidad de los sistemas ferroeléctricos en la transición requiere, por tanto, la determinación de los coeficientes de la misma muestra, a ser posible, sin manipulaciones suplementarias entre unas y otras medidas.

El objeto de este trabajo es precisamente poner a punto métodos de medida que no requieran cambios en la muestra a estudiar ni modificaciones en las condiciones experimentales de las mismas. El peso del trabajo recae fundamentalmente en el estudio del calor específico y del coeficiente pi-



roeléctrico, ya que la técnica de determinación experimental de la susceptibilidad es sobradamente conocida y su aplicación a nuestro sistema experimental no requiere ninguna complicación adicional.

Los dos aspectos mencionados, el estudio de la piroelectricidad en muestras monocristalinas y la determinación de los diversos coeficientes en la zona de transición, sin manipulaciones suplementarias de las muestras, justifica sobradamente el haber elegido el Sulfato de Triglicina como material objeto de nuestro trabajo, de una parte porque posee un coeficiente piroeléctrico alto en la zona ferroeléctrica, de otra dada la transición que sufre y, globalmente, porque es una sustancia lo suficientemente estudiada como para que pueda servir como banco de prueba de los métodos experimentales puestos a punto.

Como se ha esbozado ya, en el caso de las transiciones tiene más interés el conocimiento del comportamiento de los coeficientes en una región que su determinación absoluta en algunos puntos. Todo ello, junto con la necesidad de conseguir un método de medida del coeficiente piroeléctrico sencillo y preciso, nos aconsejó la utilización de una técnica calorimétrica no adiabática para nuestro estudio. La experiencia de nuestro Departamento en el campo de la calorimetría de flujo de calor y el desarrollo en su seno de fluxímetros

caloríficos cada vez más perfeccionados, nos llevó a utilizar este tipo de calorimetría para la determinación de la capacidad calorífica de la muestra. De hecho la utilización de esta técnica nos permitió desarrollar un nuevo método de medida del coeficiente piroeléctrico como se verá.

El método tradicional de medida de capacidades caloríficas ideado por Calvet y colaboradores /3/ ha sido modificado en el sentido del método del tiempo de relajación térmico ("thermal relaxation time") puesto a punto por R. Bachman y otros /4/. El análisis realizado sobre este método ha puesto de manifiesto la influencia de la conductividad calorífica de la muestra y ha permitido poner las bases para perfeccionamientos importantes del sistema experimental en el futuro.

El uso de la calorimetría de flujo calorífico ha permitido determinar el coeficiente piroeléctrico haciendo uso del cambio entálpico que experimenta el cristal y detecta el fluxímetro mejor que sobre la base de simples medidas eléctricas. Como en el caso de la capacidad calorífica, la experiencia alcanzada en este nuevo tipo de medidas permitirá, en el futuro, mejorar el sistema experimental, reduciendo el tamaño de las muestras, y mejorando la resolución del sistema.

La geometría del diseño ha permitido aplicar con faci-

lidad campos eléctricos a las muestras bajo estudio y determinar los coeficientes en función de esta variable, todo ello, y como siempre, sin cambios ni manipulaciones en la muestra.

Por último, la automatización de las medidas usando para ello el sistema de adquisición de datos empleado en la detección de las señales, ha significado una simplificación y un aumento considerable en el rendimiento del sistema experimental empleado.

En conjunto, el trabajo presentado significa un nuevo e importante avance en la aplicación del fluxímetro de calor a la determinación de coeficientes físicos importantes en el estudio de los sólidos. Los posteriores perfeccionamientos del sistema y de los métodos empleados tendrán que basarse, en gran parte, en los montajes y medidas aquí presentados.

II. DESCRIPCION DEL SISTEMA

EXPERIMENTAL

El conjunto de nuestro sistema experimental está representado en el diagrama de bloque de la fig. II-1. Para su descripción lo consideraremos constituido por las siguientes unidades: Calorímetro, Sistema de regulación de temperaturas y Sistema de medida.

#### A. CALORIMETRO

Consta de los siguientes elementos, fig. II-2:

PILAS TERMOELECTRICAS.- Comprenden dos elementos termoelectricos constituidos cada uno por 32 termopares de cromel-constantan dispuestos en serie y soldados en primer lugar al arco y después con plata. El diámetro de cada hilo es de 0,7 mm y su longitud de 17 mm. Los termopares se disponen en forma de estrella, fig. II-3. Las soldaduras situadas en el centro de la estrella están constituidas por una pequeña cantidad de plata que garantiza baja capacidad calorífica y buen contacto térmico con el recinto interno. Las soldaduras exteriores poseen mayor cantidad de plata para aumentar su capacidad calorífica y su superficie de contacto con el recinto externo, teóricamente isoterma. Una mezcla de resina sintética (Araldite) y polvo de cobre, para mejorar su conductividad térmica, asegura una buena consistencia entre la soldaduras, lo que permite poder tratarlas mecánicamente con el fin de obtener dos anillos circulares coplanarios.

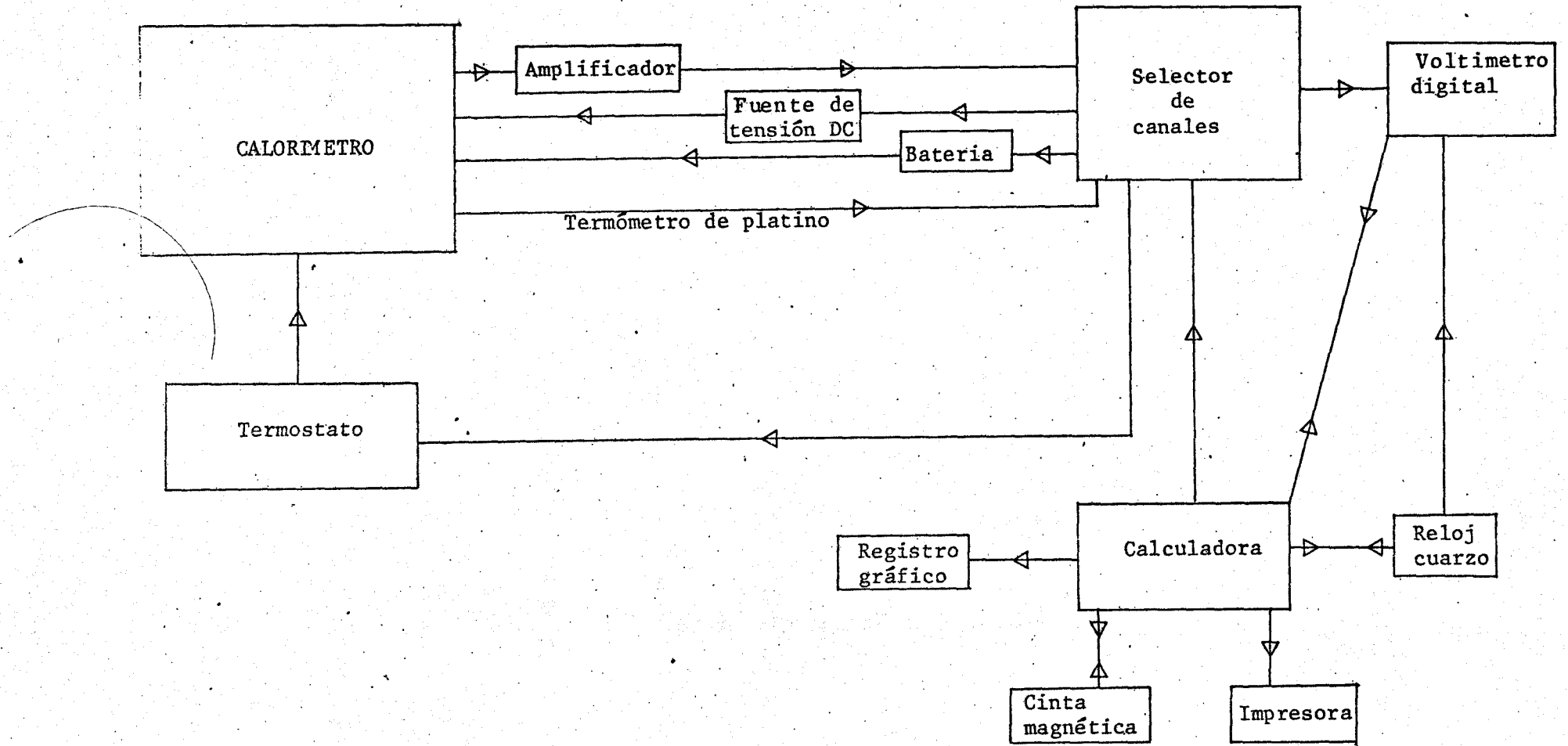


Fig. 11-1. Diagrama de bloque del conjunto del sistema experimental

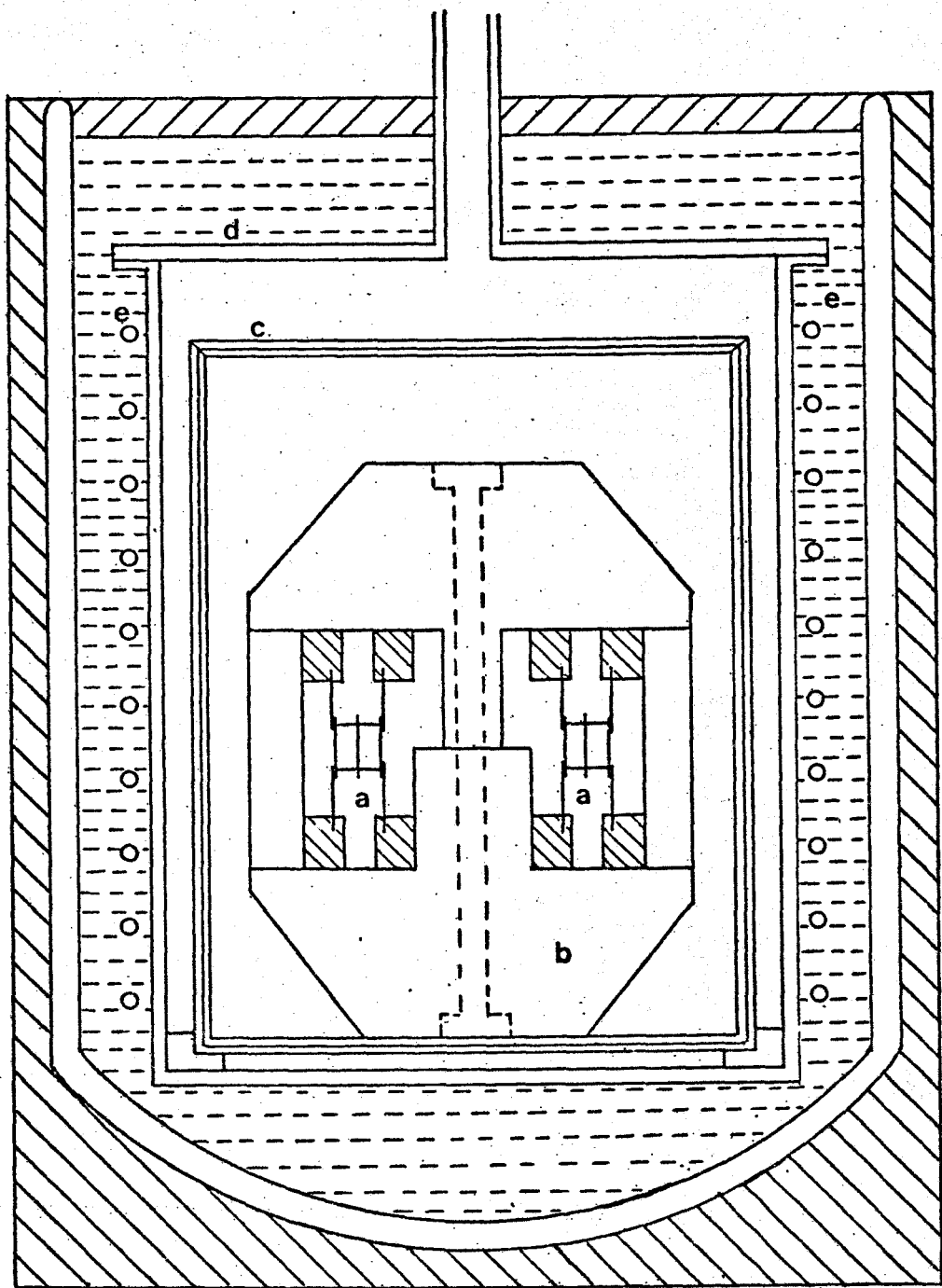


Fig. II-2. Esquema del calorímetro: a) Termopilas, b) Bloque calorimétrico, c) Multicapa, d) Recipiente hermético, e) Serpentin de cobre.

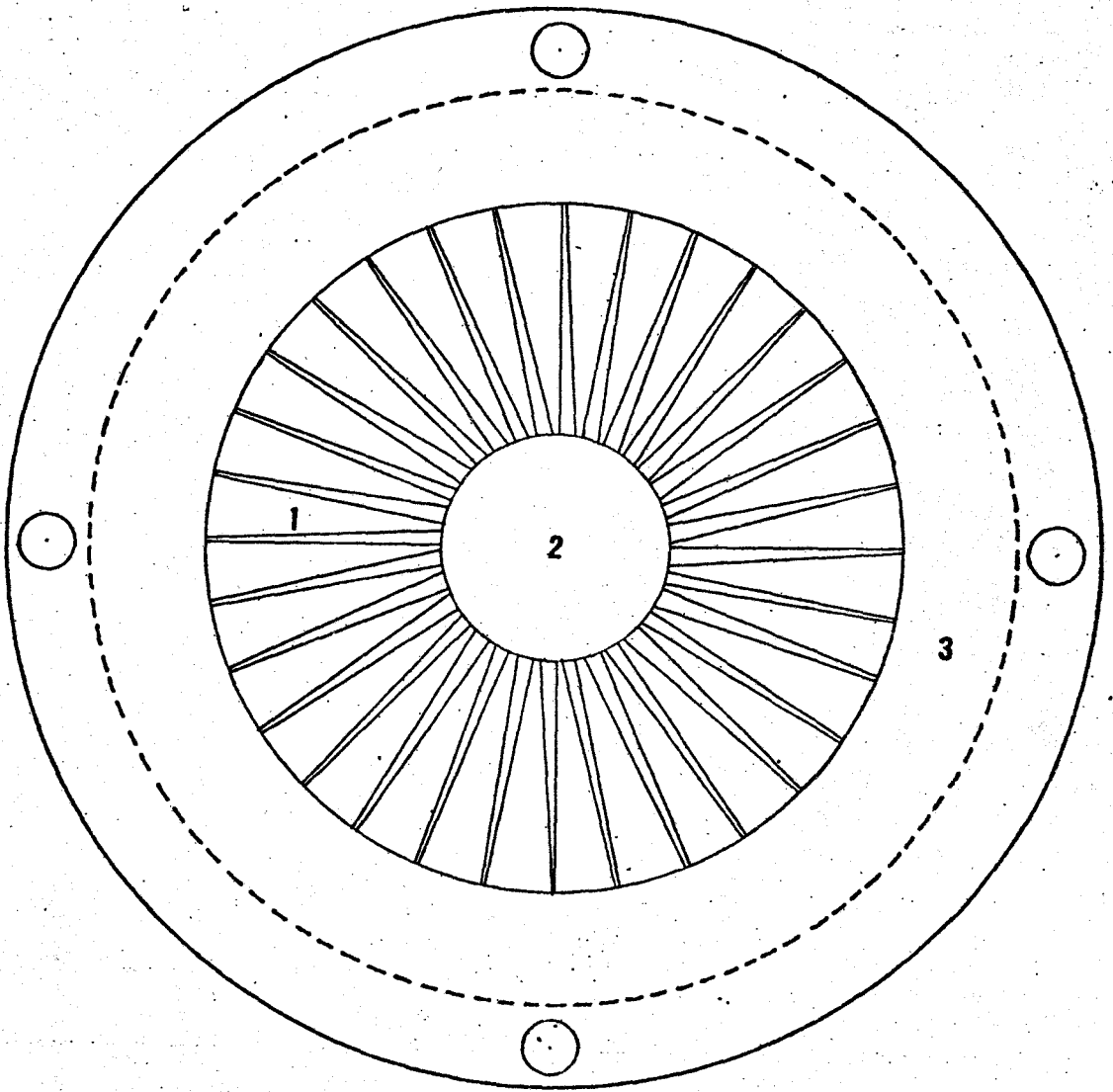


Fig. 11-3. Elemento termoeléctrico: 1) Termopares, 2) Recinto interno, 3) Recinto externo.



Sobre el anillo interior se adhiere con Araldite una pequeña placa circular de plata de 17 mm de diámetro y 0.8 mm de espesor, constituyendo el recinto interno. Las soldaduras que forman el anillo exterior van aprisionadas entre un pequeño bloque circular de cobre y un aro del mismo metal que encaja en el anterior, formando un conjunto compacto y rígido. El aislamiento eléctrico se consigue mediante una película de resina sintética (Araldite).

La pila laboratorio, fig. II-4, queda constituida enfrentando los recintos internos de dos elementos termoeléctricos que son conectados en serie. Dos muestras idénticas de la sustancia problema, de forma cilíndrica, se sitúan entre las placas de plata, que están conectadas eléctricamente entre sí constituyendo un posible electrodo. Entre las dos muestras se sitúa un electrodo-resistencia constituido por un hilo de manganina de 0.06 mm de diámetro enrollado antiinductivamente entre dos láminas circulares de plata, unidas eléctricamente entre sí y aisladas de la resistencia que encierran. Estas láminas constituyen el otro electrodo del doble condensador que contiene a ambas muestras. Se consigue un buen contacto térmico del conjunto mediante presión regulada por cuatro tornillos que unen dichos elementos termoeléctricos. Esta disposición asegura la transmisión lineal del calor y pone en contacto directo la muestra con el recinto interno y además permite aplicar, al mismo tiempo, impulsos térmicos y eléctricos a las muestras.

La pila testigo tiene una disposición análoga a la descrita para la pila laboratorio y ambas están conectadas en oposición entre sí. Siendo el resultado de esta conexión la salida eléctrica del ca-

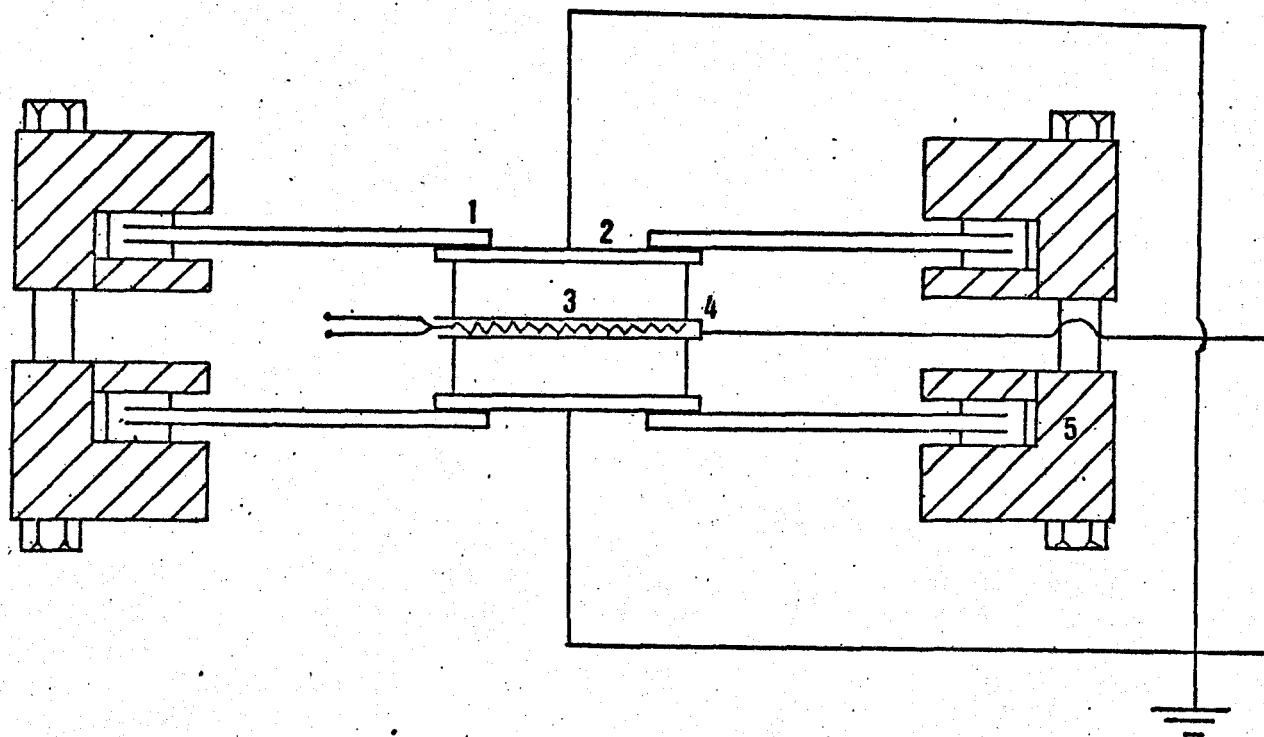


Fig. 11-4. Pila termoeléctrica: 1) Termopares, 2) Placas de plata, 3) Muestra, 4) Electrodo-resistencia, 5) Anillos de cobre.

lorímetro.

**BLOQUE CALORIMETRICO.** - Está formado por dos piezas cilíndricas terminadas en forma troncocónica de aluminio, como puede observarse en la fig. II-2. El diámetro de la parte cilíndrica es de 118 mm y su longitud total 155 mm.

Cada pieza lleva dos alojamientos laterales semicirculares donde se insertan las dos pilas termoeléctricas, asegurándose el contacto térmico mediante presión mecánica. Para mejorar dicho contacto se deposita entre el cilindro exterior de las pilas y el bloque calorimétrico una capa de pasta conductora Sideván. Una vez introducidas las pilas, los alojamientos laterales se cierran mediante dos piezas cilíndricas del mismo diámetro que las pilas y del mismo material que el bloque. Las dos piezas del bloque se abrochan mediante un tornillo longitudinal, obteniéndose una estructura compacta, manejable y de fácil acceso a su interior.

La pieza superior del bloque lleva un pocillo de termómetro, próximo a la situación de la pila laboratorio, cuyo diámetro permite ajustar en su interior el sensor de un termómetro de platino de 100  $\Omega$  de resistencia a 0 °C. Se mejora el contacto térmico mediante una capa de pasta conductora Sideval.

**RECIPIENTE CALORIMETRICO.** - El bloque calorimétrico se sitúa en el interior de un sistema multicapa en forma de recipiente cilíndrico constituido por capas metálicas y capas de aislante térmico concéntricas situadas de forma alternada. El sistema se cierra mediante una tapa que lleva igualmente capas metálicas y de aislante térmico.

co alternadas. Con ello se consigue amortiguar las perturbaciones térmicas externas y obtener una buena estabilidad de temperatura en el bloque calorimétrico.

El conjunto anterior se sitúa dentro de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de 18 cm de diámetro y 25 cm. de altura, en el que puede hacerse vacío.

**CONEXIONES ELECTRICAS.-** Un conjunto de 10 cables de cobre de 0.1 mm de diámetro conecta el corazón del calorímetro con el exterior. Los cables llevan su correspondiente barniz aislante para evitar los contactos eléctricos. Las 10 salidas corresponden: 2 a la termopila, 2 a la resistencia calefactora, 2 a los electrodos y 4 al termómetro de resistencia de platino. Para facilitar el manejo del calorímetro se ha dispuesto un sistema de conexiones intermedio situadas sobre la tapa superior del multicapa.

Para evitar que las perturbaciones térmicas externas afecten directamente a las pilas termoeléctricas a través de los cables de conexión, estos tienen una gran longitud, aproximadamente 1,5 m dentro del calorímetro y están anclados sucesivamente al recipiente hermético, al sistema multicapa y al bloque calorimétrico.

## B. SISTEMA DE REGULACION DE TEMPERATURA

El recipiente calorimétrico, rodeado de un serpentín de cobre, se sitúa en el interior de un gran vaso Dewar de 22 cm de diámetro y de 50 cm de altura. El vaso se llena de un líquido cuya naturaleza depende del rango de temperaturas de trabajo, en nuestro caso ha sido agua.

La regulación de temperaturas se consigue haciendo circular por el serpentín un fluido termostatado externamente. En nuestras medidas se ha hecho circular agua procedente de un termostato Colora N-83 cuyo termómetro de contacto lleva acoplado un motor que, gobernado por el sistema de control, permite su regulación automática.

Para conseguir las velocidades de calentamiento y enfriamiento deseadas se ha estimado adecuado trabajar con una presión de  $10^{-3}$  mm en el interior del calorímetro. Un pasamuros especialmente diseñado permite la salida de cables sin necesidad de realizar ninguna conexión. Una de las salidas del circuito de vacío lleva incorporada dos válvulas, marca Whitey, que permite introducir helio en el recipiente calorimétrico, actuando como gas intercambiador.

### C. SISTEMA DE MEDIDA

Lo subdividiremos en los siguientes grupos: I) Bloque de entrada, II) Bloque de salida, III) Bloque de automatización.

#### I. Bloque de entrada.

Está constituido por los dispositivos de excitación de las muestras y de medida de tiempo, fig. II-5.

El suministro de corriente al electrodo resistencia para la desipación por efecto Joule se hace por medio de una batería de gran capacidad. La medida de la intensidad se realiza mediante el multímetro HP-3490A y una resistencia patrón Tinsley de  $10\ \Omega$  modelo 3504B.

Una fuente de tensión estabilizada Hewlett-Packard modelo HP-6516A, 0-3000 V, 0-6 mA, permite aplicar distintas diferencias de potencial entre los electrodos de plata que encierran a la muestra.

La medida de tiempo se realiza utilizando un reloj de cuarzo modelo HP-59308A. La sensibilidad de contaje es de 0.01 s. Dicho reloj se calibra periódicamente con <sup>un</sup> receptor HP-5090B que recibe la frecuencia que emite una emisora de tiempo patrón desde Droitwich (Inglaterra). Una puerta electrónica, cedida por el grupo de calorimetría de Barcelona (\*), permite que la señal pase al contador durante el mismo tiempo en que circula corriente por el electrodo-resistencia. El contador es una escala de contaje<sup>s</sup> CEA compuesta por un cajetín universal TU-2, dos dobles décadas T2D-1 y un cajetín numerador TND-1 y la correspondiente fuente de alimentación estabilizada.

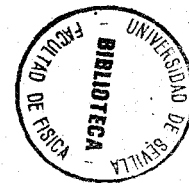
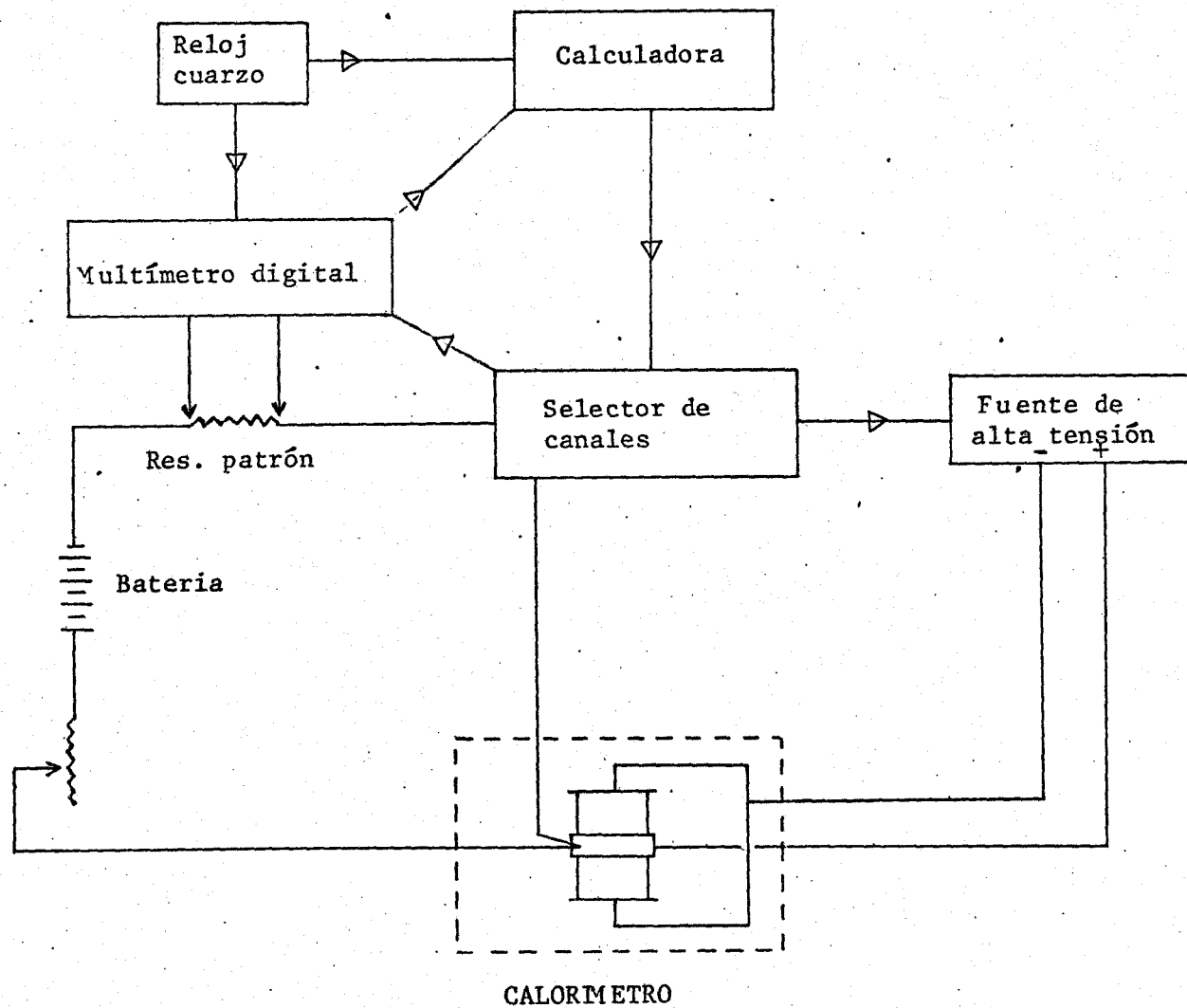


Fig. 11-5. Diagrama del bloque de entrada.

## II. Bloque de salida.

Lo forman los elementos de medida de la f.e.m. producidas por las pilas termoeléctricas. Por razones que más tarde se expondrán se utilizaron dos sistemas diferentes: El primero consta de un amplificador analógico Teckelec TE 921 y un multímetro digital HP -3490A. El amplificador se ha utilizado en la gama de  $300 \mu\text{V}$  plena escala (factor de amplificación  $3.3 \times 10^4$ ) comprobándose que el ruido de fondo del conjunto es del orden de  $\pm 0.4 \mu\text{V}$ . El segundo sistema está constituido por un amplificador analógico Takeda-Riken, TR 8018 y un voltímetro digital TR 6515. Utilizando la escala más sensible ( $3 \mu\text{V}$ ) se ha encontrado un ruido de fondo típico de  $10 \text{ nV}$ , a pesar de que el valor máximo es superior a  $30 \text{ nV}$ . Las experiencias en las que se encontró ruido de fondo superior al típico fueron desechadas.

## III. Bloque de automatización.

Un sistema de adquisición de datos Hewlett-Packard HP.3052A se ha utilizado para tomar automáticamente los datos producidos en el sistema de salida. La memoria central del sistema ha sido ampliada hasta 32 Kbytes. Para utilizar el segundo sistema de medida descrito en el apartado anterior se construyó un "interface" (\*) que lo hiciera compatible con I.E.E.E. 488 "Standar bus" que utiliza el sistema de adquisición de datos empleado.

Al selector de canales HP-3495A que forma parte del equipo antes descrito se le han acoplado diez reles actuadores HP -44402A que pueden ser gobernados por la calculadora central del sistema. Estos reles permiten automatizar operaciones externas.



El conjunto ha sido programado para que realice automáticamente la secuencia de operaciones necesarias para las medidas que se realizaron.

Terminada una serie de medidas los datos, contenidos en la cinta magnética, son convenientemente procesados para obtener la información deseada. En esta fase del trabajo se utiliza la calculadora programada para el tratamiento de datos, así como la impresora térmica que lleva incorporada y el registro gráfico de dos ejes HP - 9862A.

## MANIPULACION Y DISCUSION DEL METODO EXPERIMENTAL

Todas las experiencias realizadas en el presente trabajo responden a tres tipos de medidas: I) medidas correspondientes a la calibración del calorímetro. II) medidas para la determinación del calor específico a campo eléctrico constante en función de la temperatura y del campo aplicado. III) medidas para la determinación del coeficiente piroeléctrico a distintas temperaturas y campos eléctricos diferentes.

Los tres tipos de medidas se han realizado bajo dos condiciones distintas de termostatación:

a) Regulación de una temperatura constante (medidas I y III):

Para ello se selecciona una temperatura en el termómetro de contacto del termostato y al cabo de unas doce horas se obtiene una temperatura estable en el interior del calorímetro. Esta temperatura se mide mediante el termómetro de platino situado en el bloque. Su valor es inferior en un grado aproximadamente a la seleccionada en el termostato. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, las variaciones de la temperatura interior son inferiores al límite de resolución del termómetro de platino empleado,  $\pm 0.02$  K, durante las 8 horas necesarias para realizar el estudio del efecto piroeléctrico en función del campo

eléctrico aplicado.

Para pasar a una nueva temperatura se utiliza gas intercambiador (He) que permite alcanzar más rápidamente el nuevo estado de equilibrio.

b) Régimen de variación uniforme de temperatura (Medidas II).

Para la medida del calor específico a campo eléctrico constante en función de la temperatura, se selecciona en el termostato la temperatura a la que va a comenzar la experiencia. Una vez alcanzado el equilibrio térmico se va modificando la temperatura del termostato mediante un motor que gobierna la cabeza del termómetro de contacto. La velocidad de calentamiento o de enfriamiento es regulada utilizando el sistema de control gobernado por la calculadora, al accionar ésta el correspondiente relé actuador del circuito del motor. Con este sistema la velocidad de variación de la temperatura en el interior del calorímetro en nuestras experiencias ha sido del orden de  $0.05 \text{ Kh}^{-1}$ .

La posible diferencia de temperatura en-

tre la muestra y la medida por el termómetro de platino situado en el bloque, constituye un error sistemático, puesto que todas las experiencias han sido realizadas en las mismas condiciones dinámicas relativas. Hemos evaluado dicho error por comparación entre dos series de medidas, una realizada descendiendo la temperatura del calorímetro y otra elevando dicha temperatura. Se obtiene un desplazamiento de las curvas en temperatura del orden de 0.03 K, por lo que podemos deducir que la diferencia de temperatura entre la medida en el bloque y la de la muestra está dentro del error ( $\pm 0.02$  K) estimado en la medida de la temperatura debido a la precisión del multímetro.

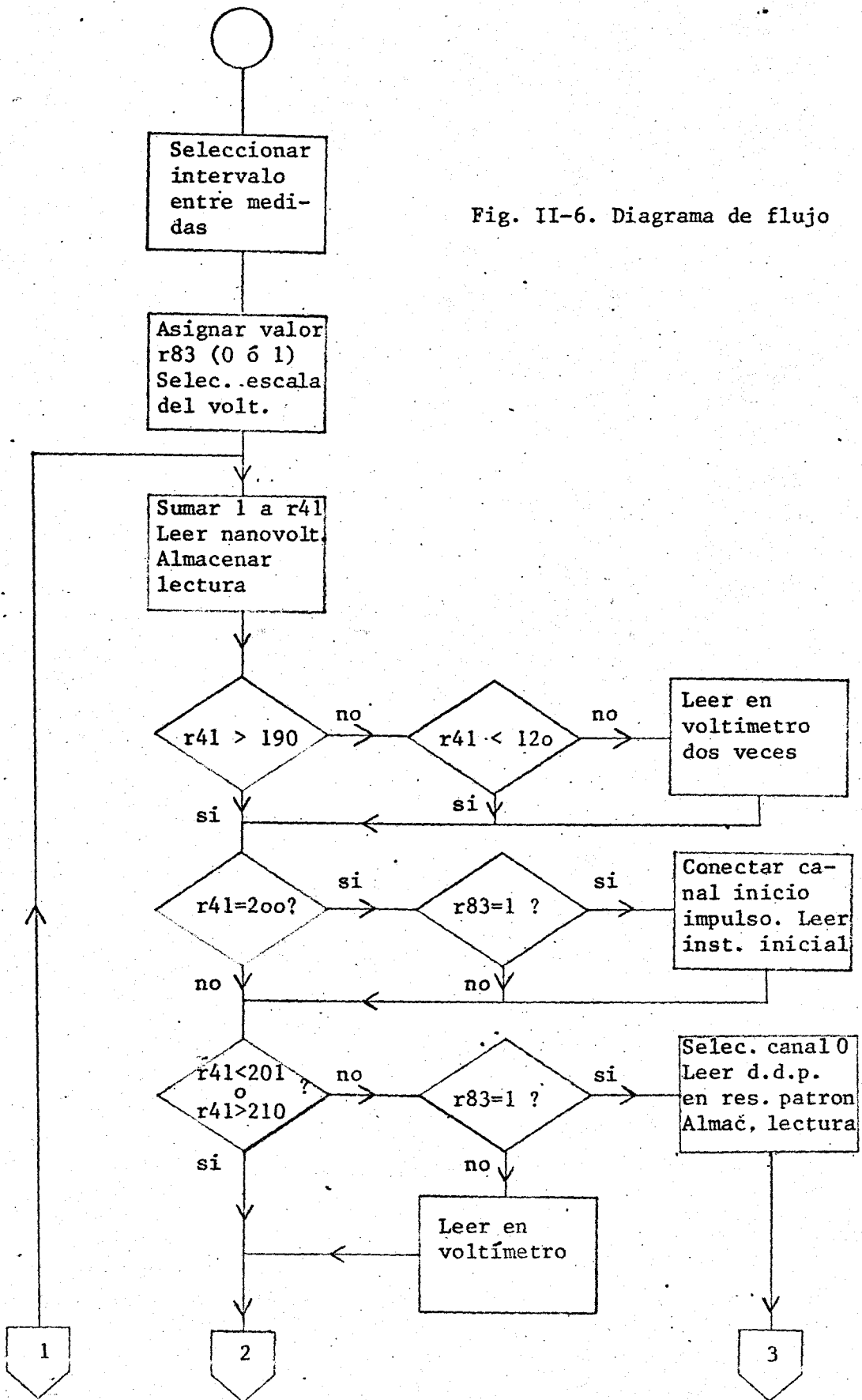
La secuencia de trabajo de las distintas experiencias es como sigue:

- a) Medidas del tipo I y II. Durante diez minutos se mide y registra la f.e.m. de las termopilas, con una frecuencia de una lectura por segundo, obteniéndose la línea de cero del calorímetro. A continuación, y durante quince segundos se mide además la resistencia del termómetro de

platino, con la misma cadencia. Determinados, de esta manera, el cero y la temperatura del calorímetro se cierra, durante 15 segundos (tiempo de impulso) el relé activador correspondiente al circuito de excitación de la resistencia calefactora. La intensidad que circula es medida simultáneamente y con la misma frecuencia que la f.e.m. de la termopila. A partir de este momento se continúa midiendo la respuesta de la termopila con la misma cadencia durante los 15 minutos necesarios para la vuelta al cero del calorímetro. Los datos contenidos en la memoria de la calculadora pasan automáticamente a un registro de la cinta magnética. Inmediatamente se cierra el relé activador del motor acoplado al termómetro de contacto del termostato, actuando sobre el mismo durante un tiempo programado. En nuestro caso este tiempo ha sido de cuatro segundos, lo que permite mantener una velocidad de enfriamiento o calentamiento de  $0.05 \text{ Kh}^{-1}$ . La siguiente experiencia comienza automáticamente. La temperatura y la intensidad eléctrica asignada a cada experiencia es el promedio de los valores obtenidos en cada caso.

En las figs. II-6,7 se representa el correspondiente diagrama de flujo de este proceso.

Fig. II-6. Diagrama de flujo



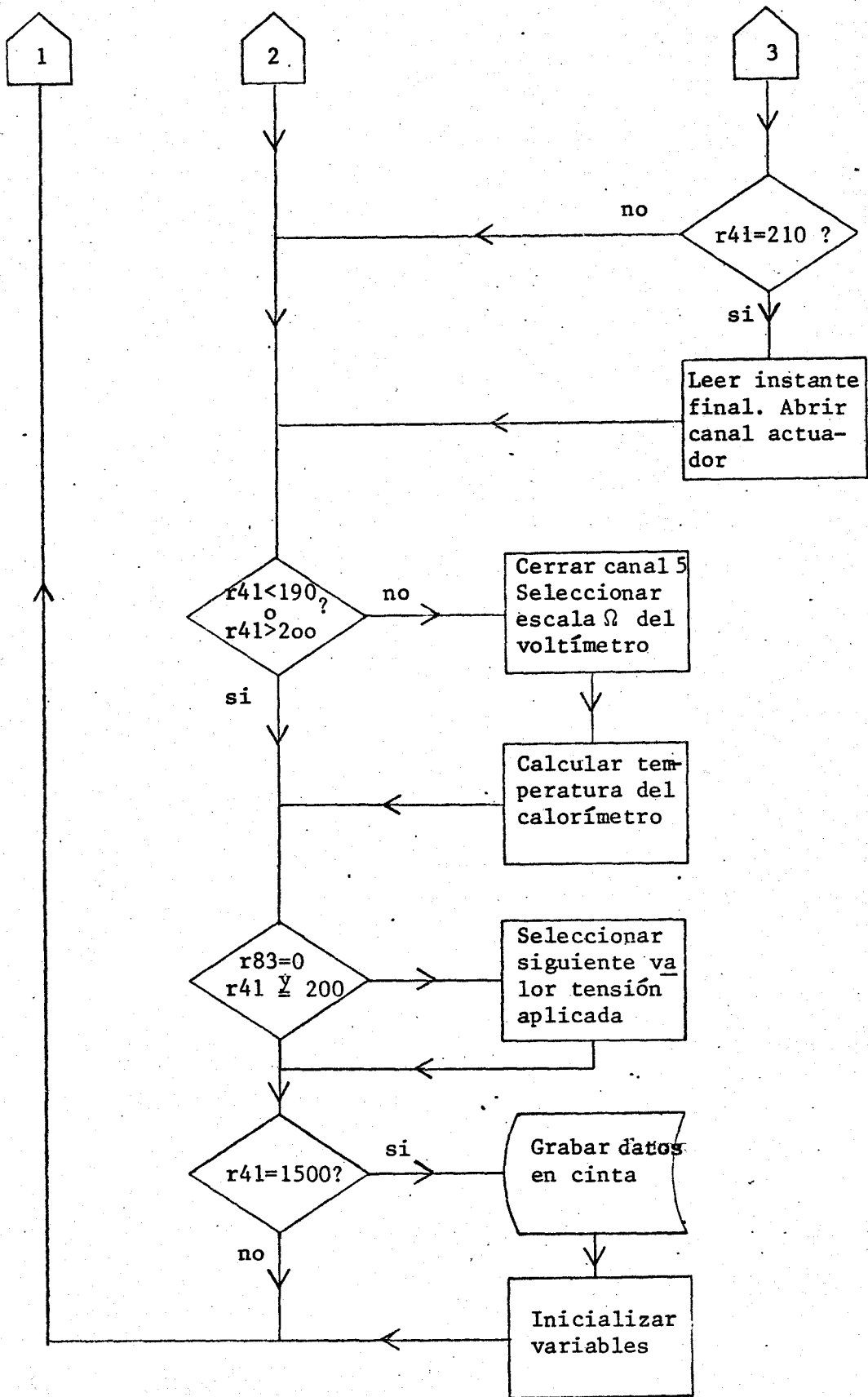


Fig. II-7. Diagrama de flujo

b) Medidas del tipo III. La fuente de tensión estabilizada ha sido conectada, mediante distintos circuitos, a los relés actuadores de una de las tarjetas del Scanner. Cada tensión corresponde a una serie del código de apertura y cierre de los distintos relés actuadores, permitiendo de esta forma la automatización del proceso de aplicación de las mismas. Los valores de las tensiones fueron medidos previamente, su error puede estimarse en  $\pm 0.1$  V.

Una vez regulada una temperatura constante, como hemos descrito anteriormente, se registra durante diez minutos la línea de cero del calorímetro. La calculadora actúa sobre el Scanner según la primera serie del código, lo que corresponde a la aplicación del primer valor de la tensión. Tomando una lectura cada dos segundos, se registra la f.e.m. correspondiente a la respuesta de las termopilas durante cuarenta minutos, que es el tiempo de duración de este tipo de experiencias. Automáticamente el proceso se repite para otra tensión, hasta la aplicación de todas las tensiones programadas.

El diagrama de flujo del proceso se representa en las figs. II-6,7.



Línea de cero del calorímetro. El sistema multicapa del que va provisto el calorímetro, descrito anteriormente, así como los sucesivos anclajes térmicos de los cables de conexiones eléctricas, permiten una gran amortiguación de las perturbaciones térmicas exteriores. Por otra parte el montaje en oposición de las pilas termoeléctricas, anula los efectos termoeléctricos de estas perturbaciones sobre la pila laboratorio. Como consecuencia se obtiene una buena línea de cero incluso en aquellas medidas que se realizan variando uniformemente la temperatura del calorímetro, fig. II-8.

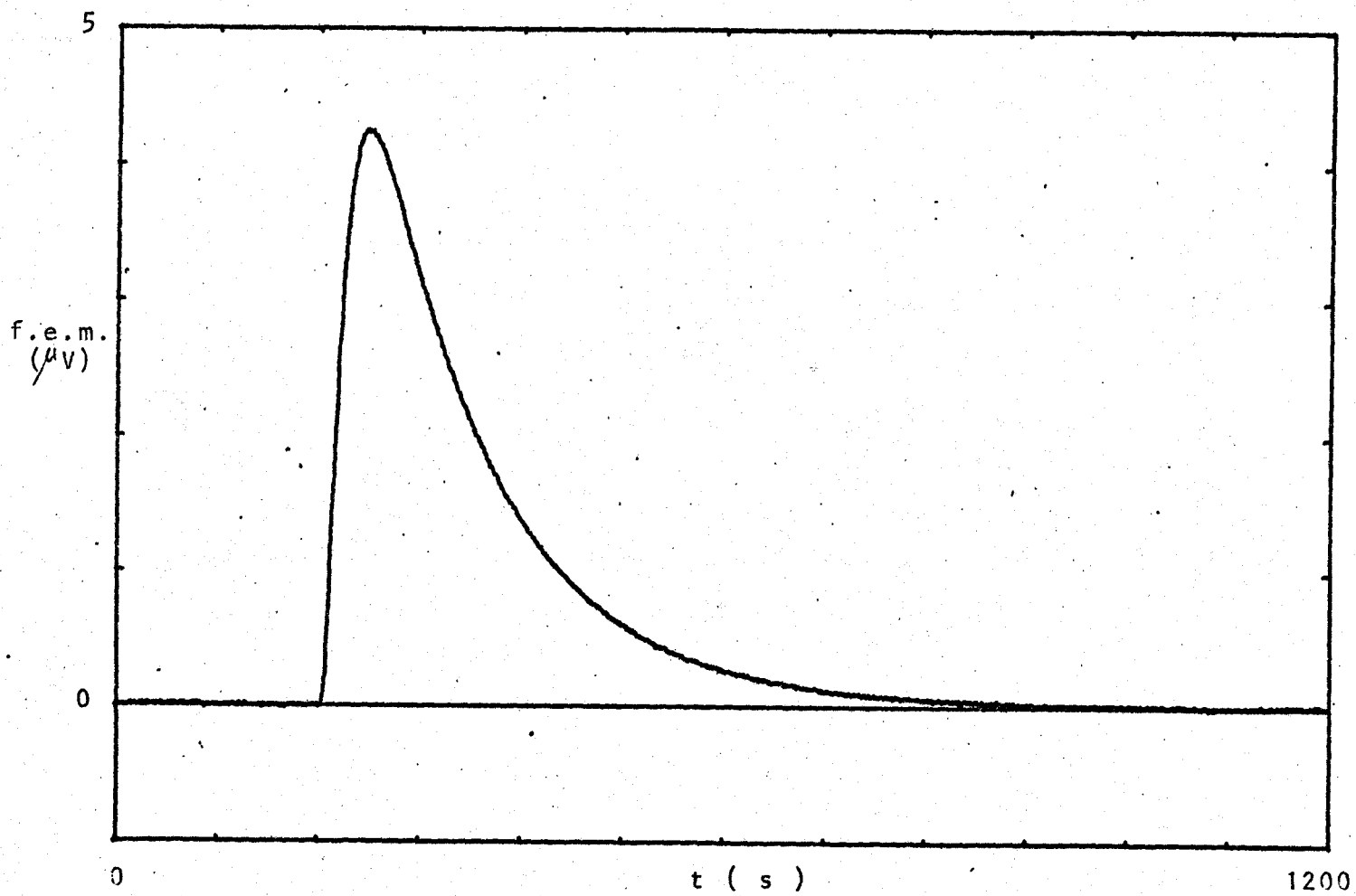


Fig. 11-8. Curva de respuesta a un impulso térmico.

### CONCLUSIONES

- 11-1.- Se ha construido un calorímetro de flujo especialmente diseñado para el estudio de propiedades térmicas de sólidos, con posibilidad de aplicación de campos eléctricos a las muestras. El rango de temperatura de trabajo es desde  $-180^{\circ}\text{C}$  hasta  $100^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de relajación de la respuesta a un impulso térmico del calorímetro sin muestra es de 65 segundos. La sensibilidad es de 21.6 W/V.
- 11-2.- La regulación automática de las distintas temperaturas de trabajo, así como de los distintos procesos de entrada y salida del calorímetro, permite realizar una serie de medidas en el rango de temperatura deseado a campo eléctrico constante, o bien una serie de medidas a temperatura constante para los distintos campos eléctricos programados, sin necesidad de manipulaciones externas del sistema.

III. METODO DE MEDIDA DEL CALOR  
ESPECIFICO.

## INTRODUCCION

Los métodos de medida conocidos para la determinación del calor específico en un calorímetro dinámico son dos principalmente. Ambos están recogidos en la bibliografía como métodos empíricos de medida en calorímetros convencionales de tipo Calvet con geometría cilíndrica. El primero es una modificación del método tradicional de enfriamiento y se debe a E. Calvet y colaboradores (3). En su versión original, se usa el área del termograma -que se obtiene tras eliminar la calefacción- como magnitud que permite comparar la capacidad calorífica de la muestra con otra que se toma como patrón. Así concebido, el método proporciona resultados con errores relativos altos pues se requiere manejar diferencias de áreas.

El segundo método, puesto de manifiesto por Zamora y colaboradores (5), toma como parámetro de medida la ordenada máxima de un choque balístico, normalizada por la energía total puesta en juego. El método ha dado excelentes resultados en el estudio del calor específico de metales.

Un análisis de los dos métodos nos permitió modificar el primero debido, fundamentalmente, al aumento del potencial experimental de nuestro montaje respectivo.

pecto al utilizado por Calvet. En efecto, mientras que el método se desarrolló sobre un termograma recogido gráficamente nosotros muestreamos numéricamente la ordenada en función del tiempo, de ahí que podamos, además de medir el área, determinar la función que rige la vuelta al cero experimental en el termograma. Así hemos establecido una relación entre el tiempo de relajación del sistema a un choque térmico y la capacidad calorífica de la muestra. Entre otras ventajas, la modificación realizada disminuye esencialmente los errores experimentales.

Utilizando los dos métodos descritos se llevaron a cabo sendas calibraciones del calorímetro con metales, monocristales y pastillas de diversos materiales de calor específico conocido. A continuación se realizaron unas primeras medidas del calor específico del Sulfato de Triglicina por ambos métodos, fig. III-1 y III-2.

El análisis de los resultados obtenidos dieron lugar a las siguientes conclusiones:

- 1) Las calibraciones de los dos métodos de medida muestran diversas rectas para materiales con distintos órdenes de magnitud de sus resistencias térmicas.

- 2) La dependencia de la pendiente de la recta de calibración con la resistencia térmica es más fuerte en el caso del método de la ordenada máxima.
- 3) La abscisa en el origen de las rectas de calibración parece no afectarse por la resistencia térmica.
- 4) Los resultados obtenidos del calor específico del STG muestran un comportamiento similar en ambos casos y análogo al de la bibliografía pero las desviaciones del valor absoluto, según la recta de calibración utilizada, son más importantes en el método de la ordenada máxima, como era de esperar por la conclusión 2) citada antes.

Debido a los hechos descritos arriba, se vió la necesidad de estudiar la influencia de la resistencia térmica de la muestra sobre la respuesta del calorímetro. Como, por una parte, el método menos afectado es el de enfriamiento y, por otra, un modelo lineal del calorímetro proporciona una información más

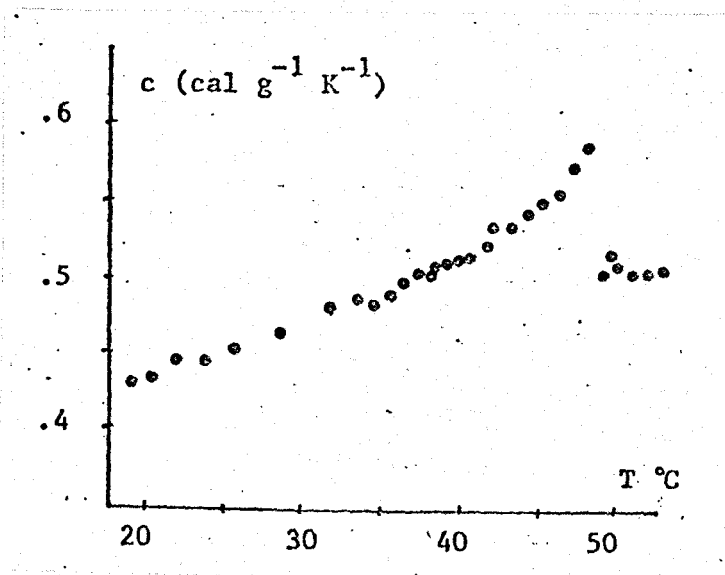


Fig. III-1

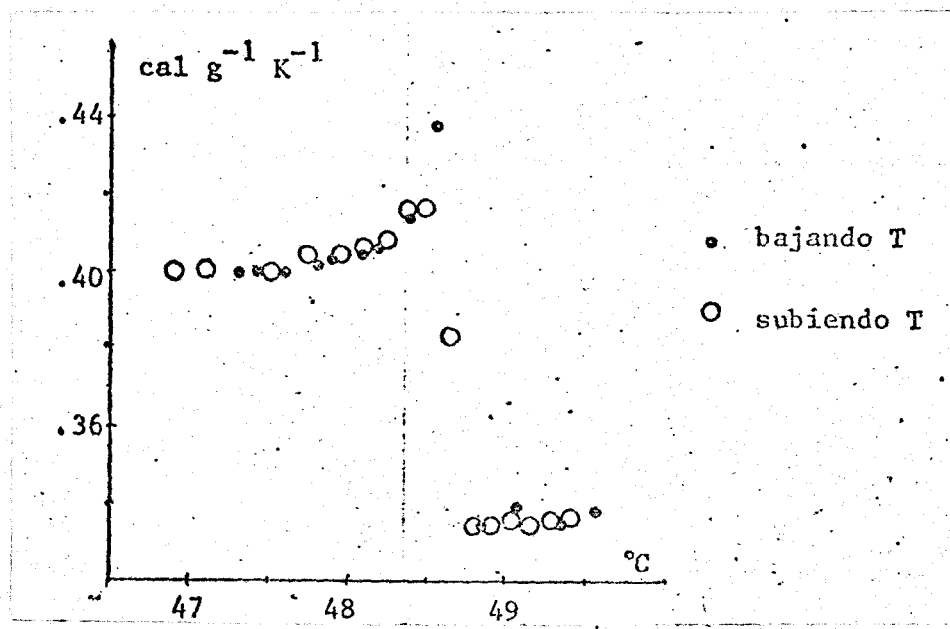


Fig. III-2



fidedigna en el proceso de relajación al equilibrio, se estimó más adecuado estudiar la influencia de la resistencia térmica de la muestra sobre el tiempo característico de relajación hacia el equilibrio.

### ESTUDIO TEORICO DEL CALORIMETRO

Tomando como base de partida la configuración lineal de la pila termoeléctrica, fig. II-2, descrita anteriormente, se ha considerado un modelo teórico del calorímetro constituido por medios sólidos contiguos delimitados por planos paralelos como se indica en la fig. III-3.

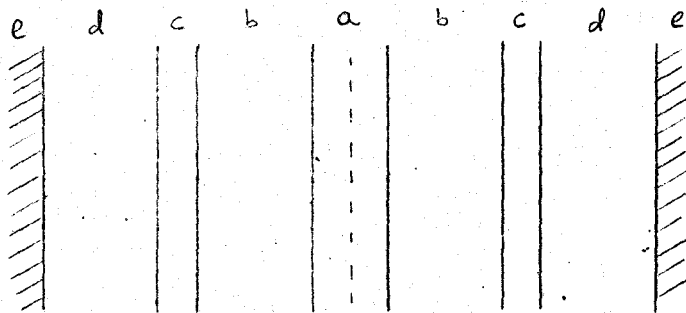


Fig. III-3

Cada medio corresponde a los siguientes elementos constituyentes de la pila termoeléctrica, más las muestras: a) medio desipativo (electrodo-resistencia), b) muestras, c) recinto interno (placas de plata), d) termopares y e) bloque calorimétrico.

Hemos resuelto las ecuaciones de la conducción del calor a través de los dos tipos de medios que configuran el modelo: medio disipativo (a) y medios no disipativos (b,c,d).

Consideremos un medio cilíndrico de sección  $S$  y longitud  $l$ , en el que se disipa una potencia  $W$  durante un tiempo de impulso  $u$ . La energía por unidad de volumen y de tiempo viene dada por la expresión:

$$\dot{q} = w [H(t) - H(t-u)] \quad (1)$$

donde  $w = \frac{W}{Sl}$  y  $H$  es la función de Heaviside

La ecuación de conducción para un medio disipativo en el que consideramos que la transmisión del calor tiene lugar en una sola dirección, puede expresarse:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{h} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{w}{K} [H(t) - H(t-u)] \quad (2)$$

donde  $\theta$  es la temperatura,  $h$  la difusividad térmica y  $k$  la conductividad térmica.

Haciendo uso de la relación  $h = \frac{k}{\rho c}$  y teniendo en cuenta que, en nuestro caso, la capacidad calorífica viene dada por  $C = \rho c S l$ , la ecuación (2) puede expresarse:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = h \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{w}{C} [H(t) - H(t-u)] \quad (3)$$

Para resolver esta ecuación hacemos uso del método de la transformada de Laplace, junto con las adecuadas condiciones de contorno:

$$pT = h \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{w}{C\rho} [1 - e^{-pu}] \quad (4)$$

donde  $T$  es la transformada de Laplace de la temperatura.

O bien:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{pT}{h} = \frac{w}{\rho h c} [e^{-pu} - 1] \quad (5)$$

cuya solución general es:

$$T = C_1 e^{\sqrt{p/h} x} + C_2 e^{-\sqrt{p/h} x} + \frac{w}{\rho^2 c} [1 - e^{-pu}] \quad (6)$$

donde las constantes  $C_1$  y  $C_2$  son determinadas a partir de las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{array}{ll} \text{para } x = x_i & T = T_i \\ \text{" } x = x_j & T = T_j \end{array} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$P = -\gamma^2, \quad \frac{ks}{\sqrt{h}} = \frac{\sqrt{RC}}{R}, \quad \frac{\rho}{\sqrt{h}} = \sqrt{RC} \quad (8)$$

donde R es la resistencia térmica del medio, obtendremos a partir de (6) y (7), las siguientes relaciones para las transformadas de los flujos de calor que atraviesan las superficies que limitan el medio desipativo:

$$\begin{aligned} I_i &= -ks \frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_i} = \\ &= \frac{\gamma\sqrt{RC}}{R} \left\{ \left[ T_i - \frac{\omega}{c\gamma^4} (1 - e^{\gamma^2 u}) \right] \cotg(\gamma\sqrt{RC}) - \right. \\ &\quad \left. - \left[ T_s - \frac{\omega}{c\gamma^4} (1 - e^{\gamma^2 u}) \right] \operatorname{cosec}(\gamma\sqrt{RC}) \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_e &= -ks \frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_i} = \\ &= \frac{\gamma\sqrt{RC}}{R} \left\{ \left[ T_i - \frac{\omega}{c\gamma^4} (1 - e^{\gamma^2 u}) \right] \operatorname{cosec}(\gamma\sqrt{RC}) - \right. \\ &\quad \left. - \left[ T_s - \frac{\omega}{c\gamma^4} (1 - e^{\gamma^2 u}) \right] \cotg(\gamma\sqrt{RC}) \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

En el caso de un medio no disipativo, las ecuaciones de las transformadas de los flujos de calor que atraviesan las superficies que delimitan el medio, se obtienen de las anteriores relaciones haciendo  $w=0$ .

DETERMINACION DE LA RESPUESTA DEL CALORIMETRO A UN IMPULSO TERMICO.

En la fig. III-4 se representan los distintos medios, así como la distribución de los flujos de calor y las temperaturas en el calorímetro.

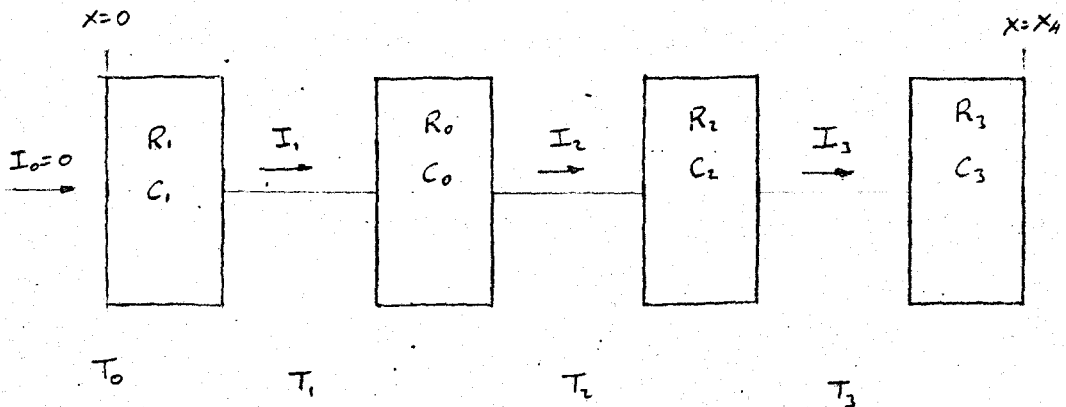


Fig. III-4

Cada medio corresponde a: 1) mitad del electrodo resistencia (medio disipativo), 0) muestra, 2) placa de plata, 3) termopila. Los parámetros característicos son en cada caso la resistencia térmica  $R$  y la capacidad térmica  $C$ .

Se han hecho las siguientes consideraciones:

- a) El sistema es simétrico respecto de  $x=0$ .
- b) La temperatura del medio 3) en  $x=x_4$ , soldadura fría de los termopares, permanece constante e igual a la del bloque calorimétrico.
- c) En el medio 1) se disipa una energía por unidad de volumen según una función rectangular de

tiempo de impulso  $u$ .

- d) Los pegamentos y resistencias de contacto se engloban en los medios contiguos.
- e) Todas las temperaturas están referidas a la temperatura del bloque calorimétrico.

Aplicando las ecuaciones (9) y (10) al medio disipativo y las ecuaciones correspondientes a los demás medios no disipativos, tendremos el siguiente conjunto de ecuaciones para las transformadas de los flujos de calor a través de todo el sistema;

$$I_0 = 0 = \frac{\gamma \sqrt{R_1 C_1}}{R_1} \left\{ \left[ T_0 - \frac{\omega}{C_1 \gamma^4} (1 - e^{-\gamma^2 u}) \right] \cotg(\gamma \sqrt{R_1 C_1}) - \left[ T_1 - \frac{\omega}{C_1 \gamma^4} (1 - e^{-\gamma^2 u}) \right] \operatorname{cosec}(\gamma \sqrt{R_1 C_1}) \right\}$$

$$I_1 = \frac{\gamma \sqrt{R_1 C_1}}{R_1} \left\{ \left[ T_0 - \frac{\omega}{C_1 \gamma^4} (1 - e^{-\gamma^2 u}) \right] \operatorname{cosec}(\gamma \sqrt{R_1 C_1}) - \left[ T_1 - \frac{\omega}{C_1 \gamma^4} (1 - e^{-\gamma^2 u}) \right] \cotg(\gamma \sqrt{R_1 C_1}) \right\}$$

$$I_1 = \frac{\gamma \sqrt{R_0 C_0}}{R_0} \left[ T_1 \cotg(\gamma \sqrt{R_0 C_0}) - T_2 \operatorname{cosec}(\gamma \sqrt{R_0 C_0}) \right]$$

$$I_2 = \frac{\gamma \sqrt{R_0 C_0}}{R_0} \left[ T_1 \operatorname{cosec}(\gamma \sqrt{R_0 C_0}) - T_2 \cotg(\gamma \sqrt{R_0 C_0}) \right]$$

$$I_2 = \frac{\gamma \sqrt{R_2 C_2}}{R_2} \left[ T_2 \cotg(\gamma \sqrt{R_2 C_2}) - T_3 \operatorname{cosec}(\gamma \sqrt{R_2 C_2}) \right]$$

$$I_3 = \frac{\gamma \sqrt{R_2 C_2}}{R_2} \left[ T_2 \operatorname{cosec}(\gamma \sqrt{R_2 C_2}) - T_3 \operatorname{cotg}(\gamma \sqrt{R_2 C_2}) \right]$$

$$I_3 = \frac{\gamma \sqrt{R_3 C_3}}{R_3} T_3 \operatorname{cotg}(\gamma \sqrt{R_3 C_3})$$

A partir de este conjunto de ecuaciones, cuyas incógnitas son:  $\gamma_1, I_2, I_3, T_0, T_1, T_2, T_3$ , tras laborioso cálculo que omitimos de este trabajo, hemos despejado  $T_3$  que corresponde a la transformada del incremento de temperatura entre las soldaduras de los termopares.

$T_3$  tiene la forma:

$$T_3(\gamma) = \frac{N}{\gamma^2 D} \quad (11)$$

donde, utilizando la anotación  $t_i = \sqrt{R_i C_i}$  y  $\chi_i = \gamma t_i$ , hemos deducido:

$$N = \frac{t_0 t_1}{R_0 R_1} \frac{\omega u}{C_1} \frac{1 - e^{-\gamma^2 u}}{\gamma^2 u} \operatorname{sen} \gamma_1 \operatorname{sen} \gamma_3$$

$$D = \frac{t_0^2}{R_0^2} \operatorname{sen} y_0 \operatorname{sen} y_3 \cos y_1 \cos y_2 +$$

$$\frac{t_0 t_1}{R_0 R_1} \operatorname{sen} y_1 \operatorname{sen} y_3 \cos y_0 \cos y_2 -$$

$$\frac{t_1 t_2}{R_1 R_2} \operatorname{sen} y_0 \operatorname{sen} y_1 \operatorname{sen} y_3 \operatorname{sen} y_2 +$$

$$\frac{t_0 t_2}{R_0 R_2} \operatorname{sen} y_2 \operatorname{sen} y_3 \cos y_0 \cos y_1 +$$

$$\frac{t_1 t_3}{R_1 R_3} \operatorname{sen} y_0 \operatorname{sen} y_1 \cos y_2 \cos y_3 -$$

$$\frac{t_0 t_3}{R_0 R_3} \cos y_0 \cos y_1 \cos y_2 \cos y_3 +$$

$$\frac{R_2 t_3 t_0^2}{t_2 R_3 R_0^2} \operatorname{sen} y_0 \operatorname{sen} y_2 \cos y_1 \cos y_3 +$$

$$\frac{t_0 t_1 t_3 R_2}{R_0 R_1 R_3 t_2} \operatorname{sen} y_1 \operatorname{sen} y_2 \cos y_0 \cos y_3$$



La transformada inversa de (11) viene dada, de acuerdo con 161, por la expresión:

$$\theta_3(t) = \sum A_i e^{-\gamma_i^2 t} \quad (12)$$

tal que

$$A_i = \frac{2N}{\gamma \frac{dD}{d\gamma}} \Big|_{\gamma=\gamma_i}$$

y  $\gamma_i$  son los polos de la función denominador  $D(\gamma)$ .

Teniendo en cuenta la Ley Seebeck y la ecuación (12), encontramos que la f.e.m. de la termopila puede expresarse como una suma de exponenciales cuyas constantes de tiempo vienen determinadas por el inverso de los cuadrados de los polos de la función denominador de la transformada de Laplace.

#### CALIBRACION DEL CALORIMETRO

Se han evaluado los parámetros térmicos de los medios 1), 2) y 3) a partir de los datos de los materiales que forman el calorímetro. Haciendo uso de una calculadora HP 9825 se han determinado las primeras soluciones de la ecuación  $D(\gamma)=0$ , para diferentes valores de la capacidad calorífica y de la resistencia térmica de la muestra. De su análisis hemos deducido lo siguiente:

- a) La primera constante de tiempo es del orden de diez veces superior a la segunda, por lo que la vuelta al cero experimental corresponde únicamente a una exponencial.
- b) La capacidad calorífica de la muestra es proporcional a dicha constante de tiempo  $\tau$ , aunque se encuentra una ligera dependencia con su resistencia térmica. Fig. III-5.

Se ha estudiado la influencia de los parámetros térmicos de los distintos medios sobre la pendiente  $m$  y la abscisa en el origen  $\tau_0$ . La tabla III-1 representa el % de variación de estos coeficientes para una variación del 10% del correspondiente parámetro térmico.

De este estudio se deduce:

- a) La pendiente depende solamente de la resistencia térmica de los termopares.
- b) Las resistencias térmicas del electrodo resistencia y de la placa de plata no afectan sustancialmente.
- c) La abscisa en el origen  $\tau_0$  se encuentra suavemente influenciada por las capacidades térmicas del electrodo resistencia, de la plata y de los termopares y en mayor medida por la resistencia térmica de los termopares.

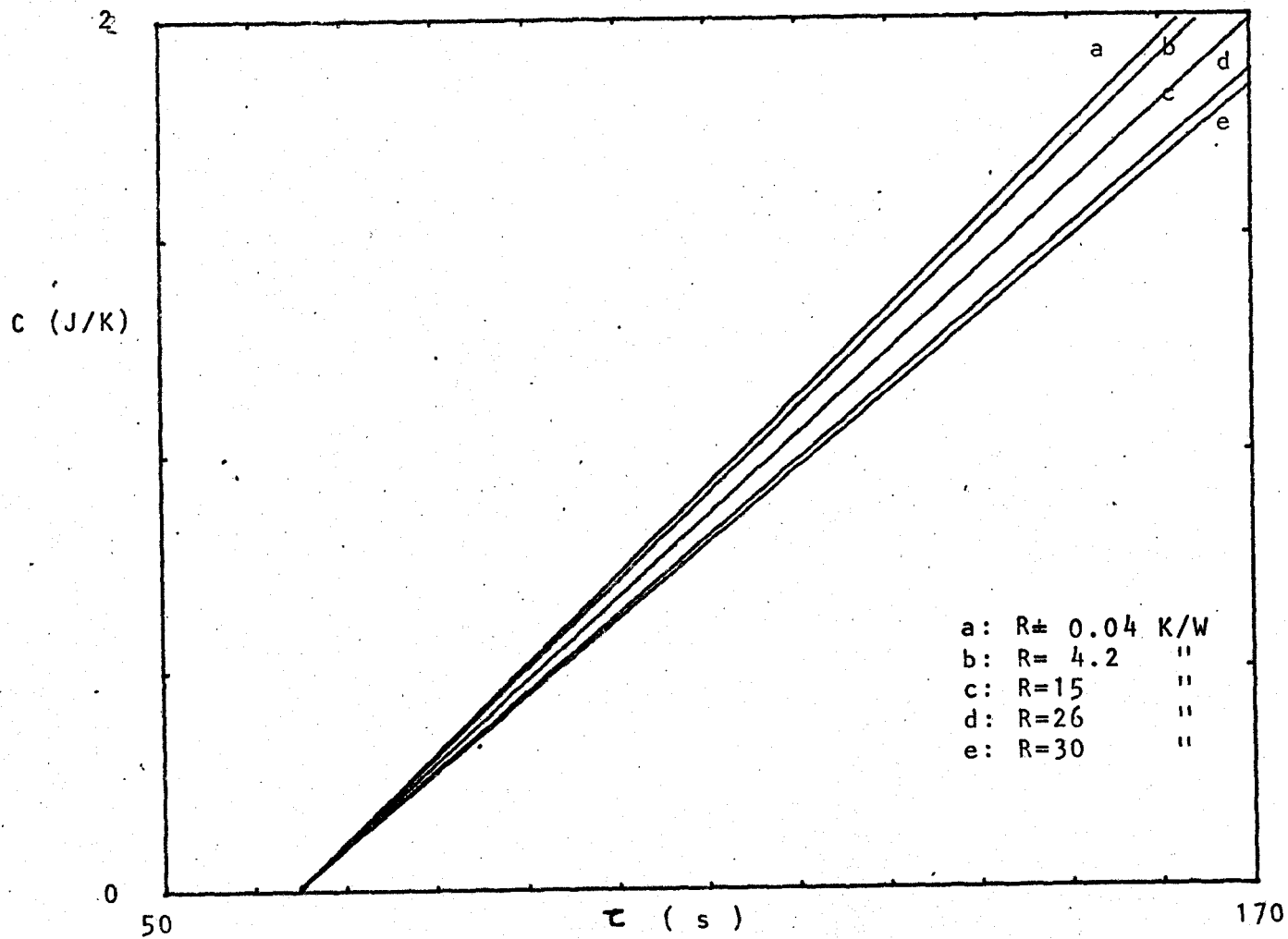


Fig. III-5. Capacidad calorífica de muestras de distintas resistencias térmicas frente a la constante de tiempo teórica.

En resumen, los parámetros significativos del calorímetro son:  $C_3$ , capacidad calorífica de la placa de plata y  $C_4$  y  $R_4$ , capacidad y resistencia térmica de la termopila.

Las primeras conclusiones se corresponden con los resultados deducidos a partir de la calibración experimental del calorímetro.

Para dicha calibración se han utilizado distintas muestras cilíndricas de 15 mm de diámetro y 3 mm de altura de metales puros Merk, cobre Asarco y monocristales de haluros metálicos suministrados por The Harshaw Chemical Co. Para corroborar la influencia de la conductividad térmica de la muestra se han utilizado diversas pastillas de conductividades térmicas muy inferiores a las de las muestras anteriores, preparadas a partir de sustancias puras Merk.

A las temperaturas de  $39^\circ\text{C}$  y  $49^\circ\text{C}$  se ha disipado una potencia constante durante 15 segundos a las distintas muestras y se han registrado los valores de la f.e.m. de la pila termoeléctrica cada segundo. Se ha encontrado que la curva experimental permite, a partir del valor  $2/3$  de la f.e.m. máxima el ajuste de una exponencial sobre 200 puntos experimentales con coeficiente de correlación del orden de 0.9999. Este hecho confirma las deducciones obtenidas a partir del modelo teórico. En las figs. III-7, III-8 y III-9, III-10 se representan, respectivamente, los valores obtenidos

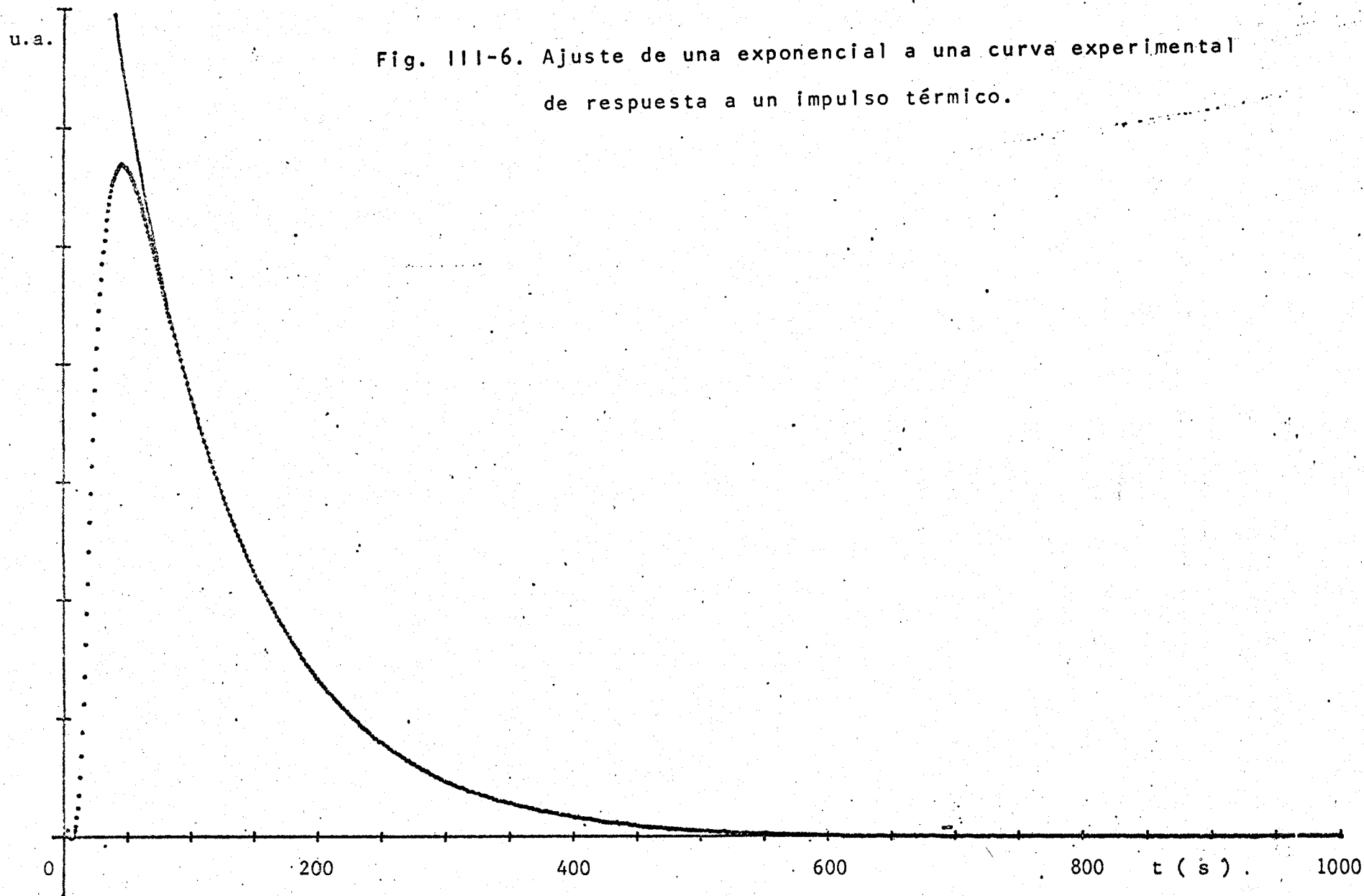


Fig. III-6. Ajuste de una exponencial a una curva experimental de respuesta a un impulso térmico.

dos de  $Q/Y_{\max}$  y la constante de tiempo  $\tau$  de la exponencial ajustada frente a la capacidad calorífica de las distintas muestras. En las tablas III-2 y III-3 se recogen dichos valores. Puede observarse que en el caso del método de la ordenada máxima la influencia de la resistencia térmica de las muestras sobre la capacidad calorífica es mucho mayor que en el caso del método de enfriamiento, lo cual nos hizo optar por este último, corregida convenientemente dicha influencia a partir del estudio del modelo teórico.

Tomando como referencia los datos correspondientes a la calibración experimental, se han evaluado nuevamente los parámetros significativos del modelo del calorímetro, de modo que las rectas teóricas correspondientes a la menor y mayor resistencia térmica ( $0.04 \text{ KW}^{-1}$  para el Cu y  $4 \text{ KW}^{-1}$  para el BrK) difieran en su pendiente en menos del 1% y en su abscisa en el origen en menos de 0.1% respecto a las ajustadas a los datos experimentales. Los valores obtenidos para las dos temperaturas de calibración se expresan en la tabla III-4; estos valores se diferencian en menos de un 10% de los considerados anteriormente a partir de los materiales utilizados en la construcción del calorímetro.

En la fig. III-4 se representa la relación experimental entre  $\tau$  y la capacidad térmica de distintos me-

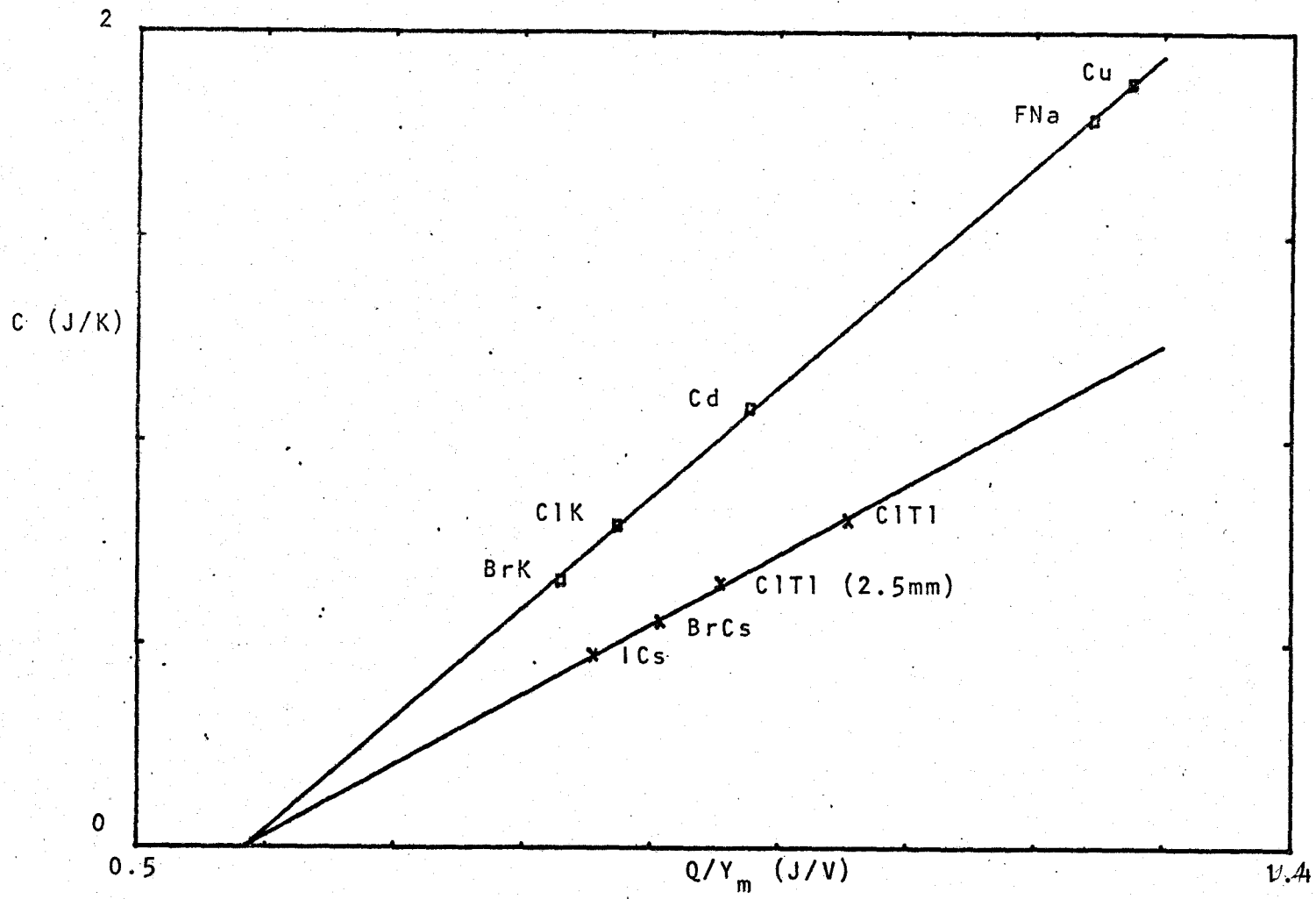


Fig. III - 7. Rectas de calibración.  $T=39^{\circ}\text{C}$ .



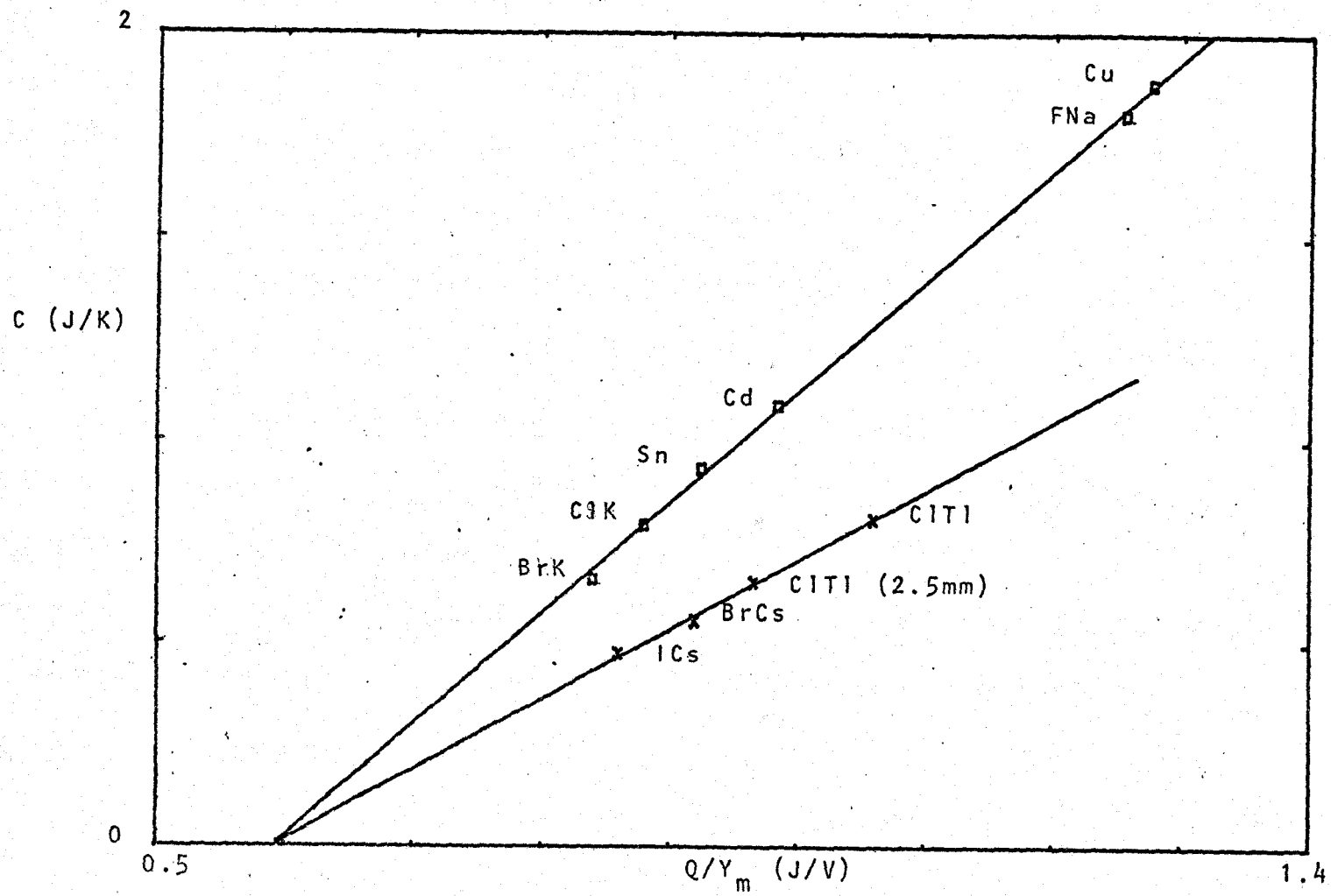


Fig. III-8. Rectas de calibración.  $T=49^\circ\text{C}$ .



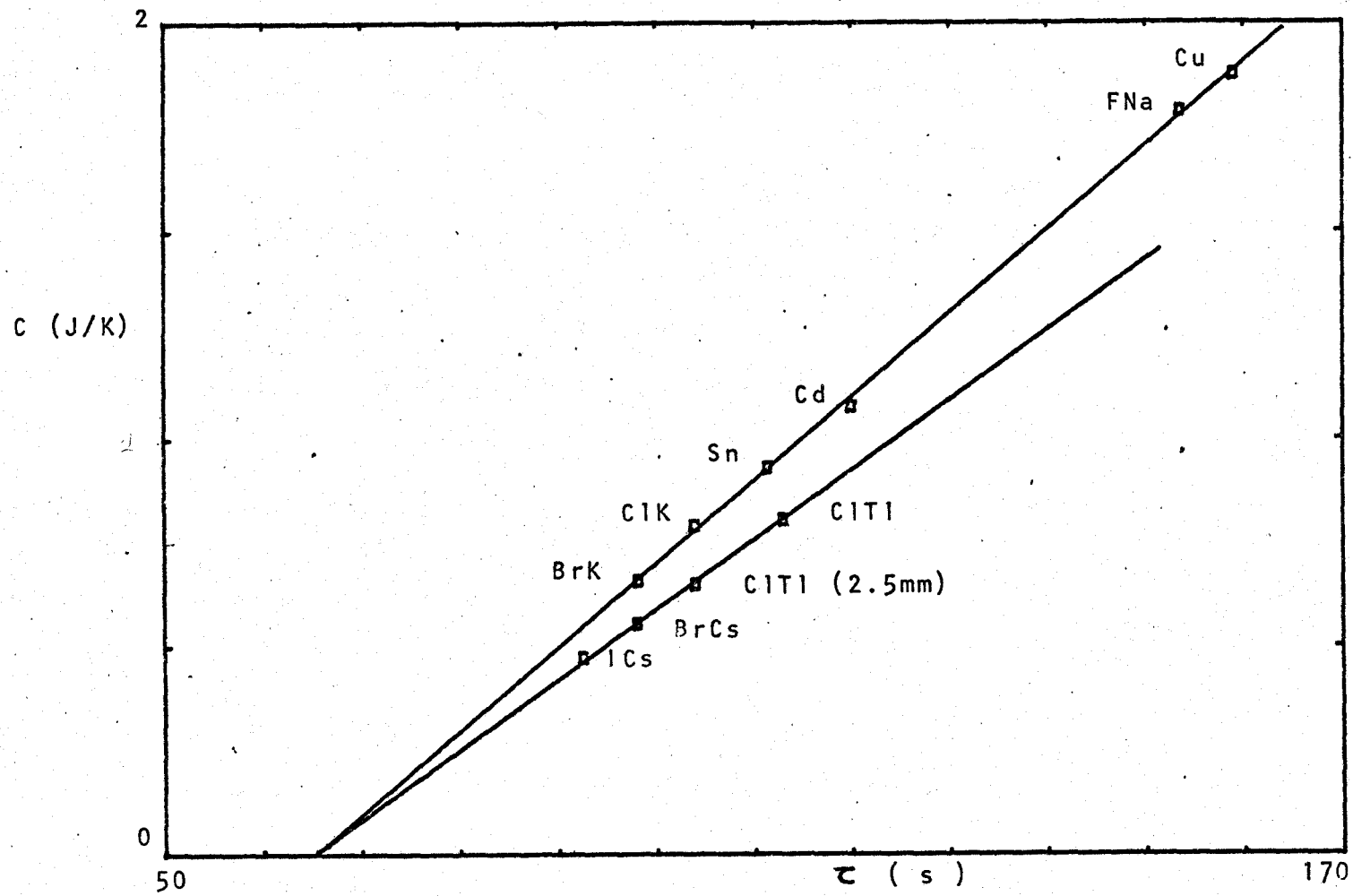


Fig. III-9. Rectas de calibración.  $T=39^\circ\text{C}$ .

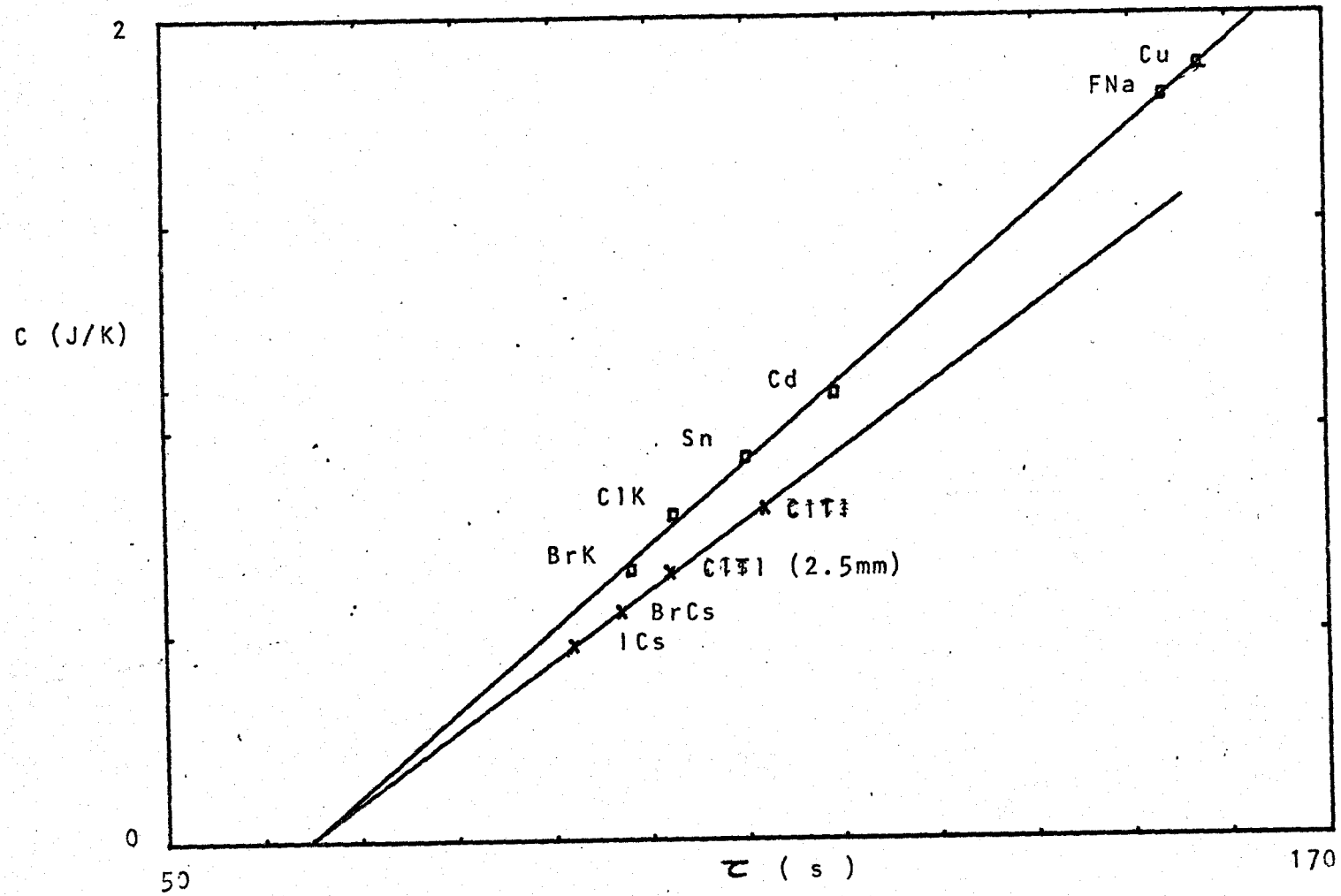


Fig. III-10. Rectas de calibración.  $T=49^{\circ}\text{C}$ .

tales y monocristales de haluros metálicos, cuya resistencia térmica está comprendida entre  $0.04 \text{ KW}^{-1}$  y  $4 \text{ KW}^{-1}$ , y de distintas pastillas de resistencias térmicas superiores pero próximas entre sí. En la misma fig. se representa, con línea continua la misma relación deducida del modelo utilizando los parámetros de la tabla III-4, para valores de resistencias térmicas de la muestra correspondiente a  $R=0.04 \text{ KW}^{-1}$ ,  $R=4 \text{ KW}^{-1}$ ,  $R=26 \text{ KW}^{-1}$  y  $R=30 \text{ KW}^{-1}$ .

Se deduce, como habíamos afirmado anteriormente, que existe una ligera dependencia de las pendientes de las rectas de calibración con la resistencia térmica de la muestra utilizada. Sin embargo la influencia sobre la abscisa en el origen,  $\tau_0$ , puede considerarse despreciable ( $< 0.1\%$ ).

Se determinaron los valores de las pendientes,  $m$ , y de las abscisas en el origen,  $\tau_0$ , para distintas resistencias térmicas. En la tabla III-5 se muestran los resultados obtenidos a partir del modelo teórico. En la fig. III-12 se representa dicha pendiente frente a la correspondiente resistencia térmica a las temperaturas de  $39^\circ\text{C}$  y  $49^\circ\text{C}$ . En ambos casos se obtiene una variación lineal, deduciéndose que una variación del 10% de la resistencia térmica de la muestra representa una variación del orden del 1% de la pendiente.

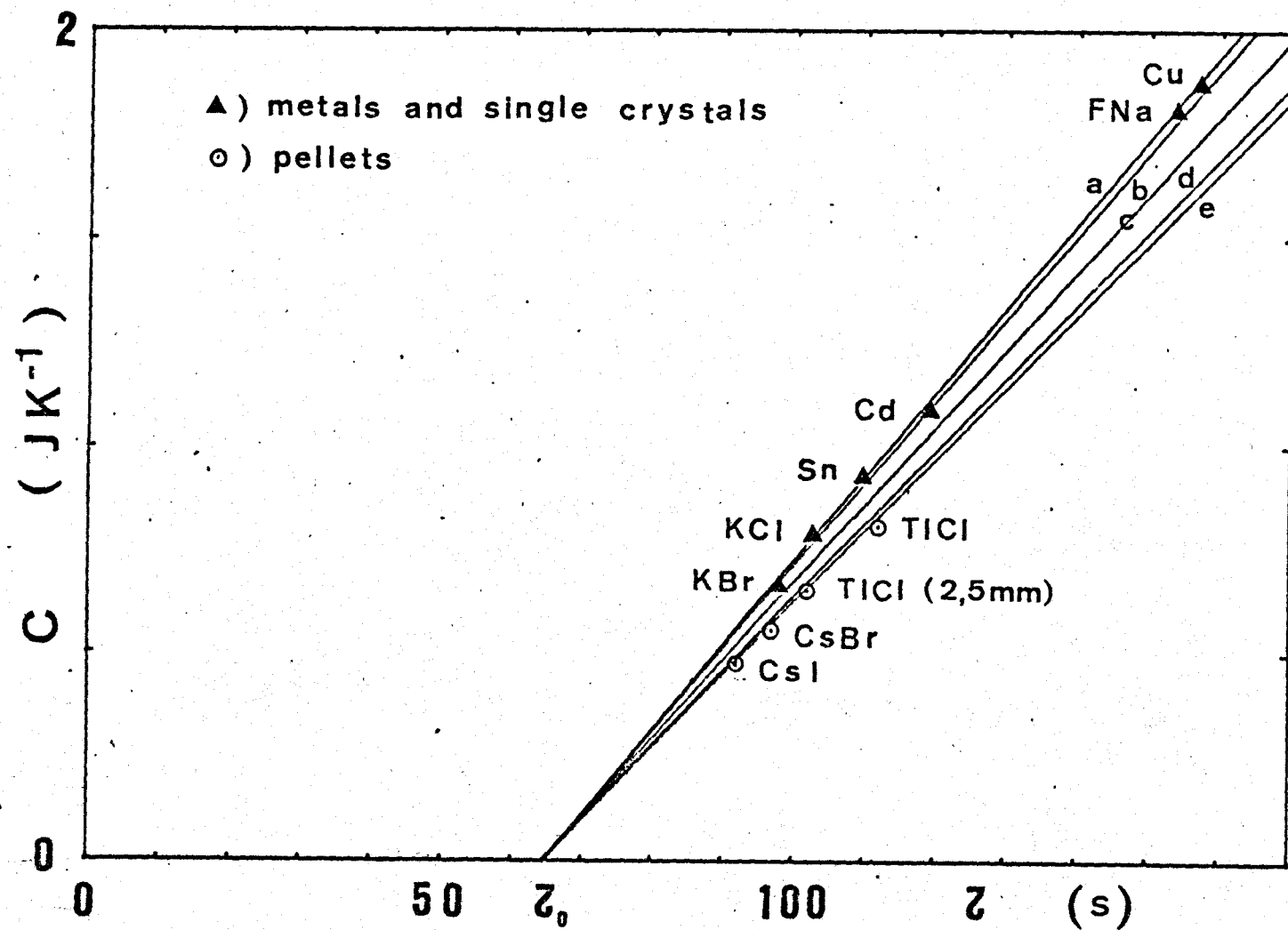


Fig. III-11. Capacidad calorífica frente a la constante de tiempo experimental y teórica (línea continua) para distintas resistencias térmicas.

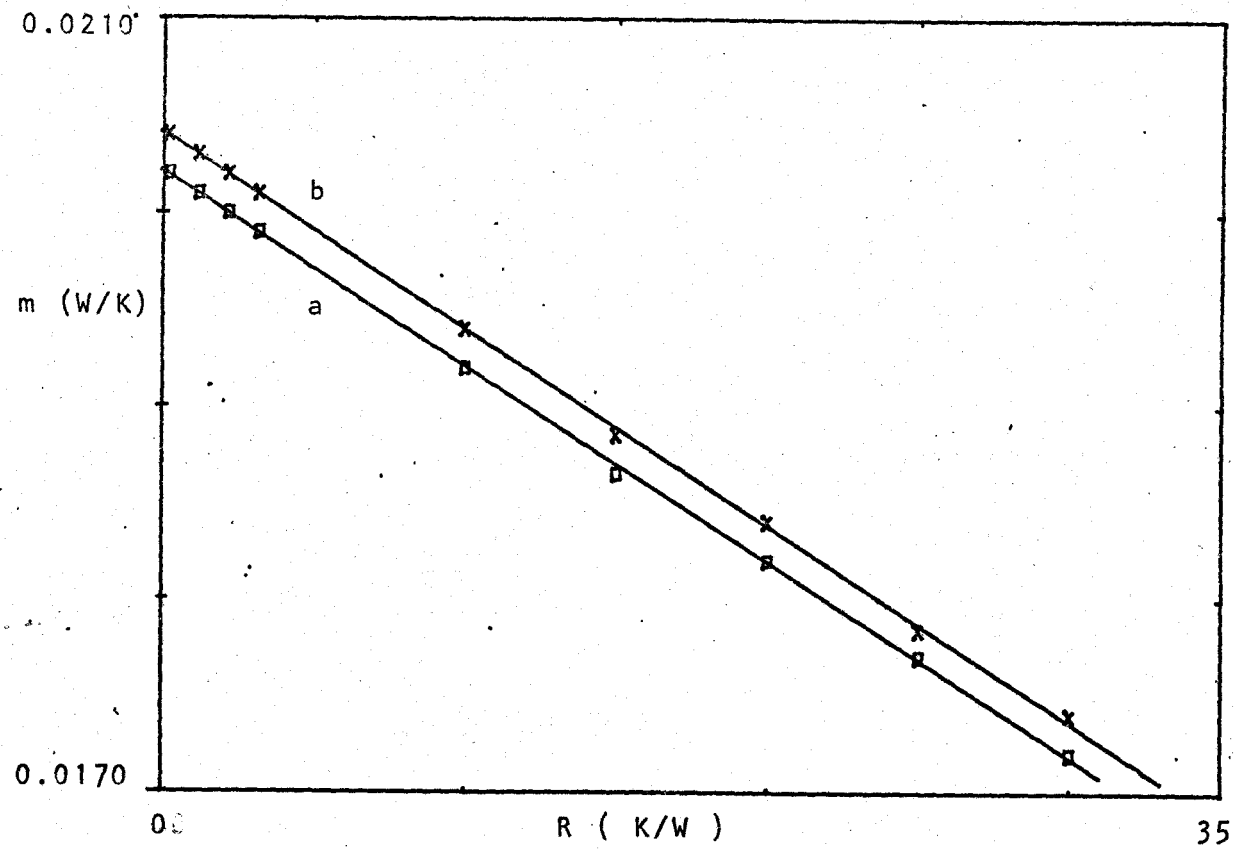


Fig. III-17. Pendiente  $m$  frente a la resistencia térmica:  
 a)  $T=39^\circ\text{C}$ , b)  $T=49^\circ\text{C}$ .

### CONCLUSIONES

- III-1.- Se ha encontrado experimentalmente que el tiempo de relajación del sistema a un choque térmico es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra, poniéndose de manifiesto una ligera dependencia con la resistencia térmica de ésta.
- III-2.- Se han resuelto las ecuaciones de conducción del calor sobre un modelo teórico del calorímetro y, a partir de la respuesta teórica a un impulso térmico y de la calibración experimental, se ha determinado dicha dependencia. Este estudio ha permitido deducir que los parámetros significativos del calorímetro son la capacidad calorífica de la placa de plata y la capacidad y resistencia térmicas de los termopares.

IV. MEDIDA DEL CALOR ESPECIFICO DEL SUL-  
FATO DE TRIGLICINA EN LAS PROXIMIDA-  
DES DE LA TRANSICION FERROELECTRICA.

#### IV.1.- MEDIDAS A CAMPO ELECTRICO NULO

##### INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA.

El calor específico del ferroeléctrico Sulfato de Triglicina (STG) ha sido medido por diversos autores en un amplio rango de temperaturas, especialmente en los alrededores de la transición ferroeléctrica.

Los primeros estudios realizados /7/ muestran una anomalía en el calor específico del STG a la temperatura de transición de fase y ponen de manifiesto el hecho de que el salto experimental del calor específico no coincide con el valor teórico calculado a partir de la teoría termodinámica. Sin embargo las medidas se realizaron con una resolución en temperatura que es insuficiente para determinar el comportamiento cerca de la temperatura crítica.

Posteriormente los diversos trabajos han estado centrados en el estudio de dicho comportamiento a temperaturas próximas a la crítica; para ello se ha mejorado su resolución al efectuarse un mayor número de medidas en la región crítica y se ha sometido a la muestra a menores incrementos de temperatura durante cada experiencia.

Sin embargo, como veremos más adelante, la situación respecto al carácter y forma de la anomalía en la temperatura crítica sigue estando poco clara debido a las discrepancias entre unos y otros resultados experimentales



y entre estos y la teoría termodinámica.

En efecto, mientras que unos investigadores obtienen para el calor específico una discontinuidad de tipo logarítmico en  $T_c$  /8, 9, 10/, los resultados de otros trabajos /11, 12, 13, 14/ muestran simplemente un salto discontinuo en forma de escalón. Y en ningún caso el acuerdo con la teoría puede decirse que sea muy satisfactorio.

Para situar mejor el problema vamos a resumir las conclusiones de los trabajos más significativos, por orden cronológico.

Strukov: Utilizando el calorímetro adiabático de Strelkov /15/, determinó el calor específico del STG en un amplio margen de temperatura. Los resultados y la forma de la curva pueden observarse en la fig. IV-1.

El intervalo de temperatura entre medidas en la región de transición de fase fue de  $0.04^\circ \text{C}$ . Se estima el error en  $0.7\%$ . El valor máximo del calor específico, correspondiente al punto de transición de fase, es igual a  $2.03 \text{ jul /g}^\circ\text{K}$ . A partir de los datos anteriores se deduce un valor del incremento del calor específico en la transición  $C=0.5 \text{ J/g K}$ , que es muy superior al correspondiente valor teórico,  $C=0.142 \text{ J/g K}$ .

El agudo incremento del calor específico a temperaturas próximas a la transición es atribuido al incremento en las fluctuaciones de la polarización a esas temperaturas.

ras. Se afirma también que el intervalo de temperatura entre medidas influye sobre el valor del máximo, correspondiendo un valor mayor de éste a intervalos de temperatura más pequeña. Esta afirmación no es confirmada por nuestras experiencias, como se discutirá más adelante.

A partir de los datos obtenidos por Strukov, J. Grindlay / 9 / deduce que en los intervalos de temperaturas:

$$T_c + 0.15 \leq T \leq T_c + 1.17$$

$$T_c - 3.94 \leq T \leq T_c - 0.32$$

Las dos ramas del calor específico  $C_E$  del STG tienen componentes logarítmicas, cada una con una singularidad en  $T_c$ . Concluye que el STG experimenta una transición del tipo orden-desorden y exhibe una singularidad logarítmica en su calor específico.

S.A. Taraskin, B.A. Strukov y V.A. Meleshina:

Para aumentar la resolución en temperatura respecto al trabajo anterior, diseñaron un nuevo calorímetro de doble pantalla adiabática. Realizaron medidas de calor específico del STG en el rango de temperaturas de 48.6°C a 49.2°C. El intervalo de calentamiento fue del orden de 0.01°C y el error estimado en la medida del calor específico fue del 2%. En la fig. IV-2 puede observarse un

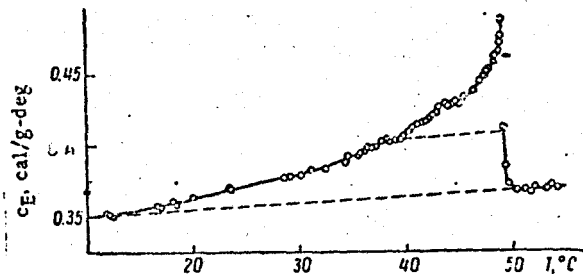


Fig. 2. Temperature dependence of the heat capacity of a short-circuited triglycinesulfate crystal.

Fig. IV-1. Curva de Strukov

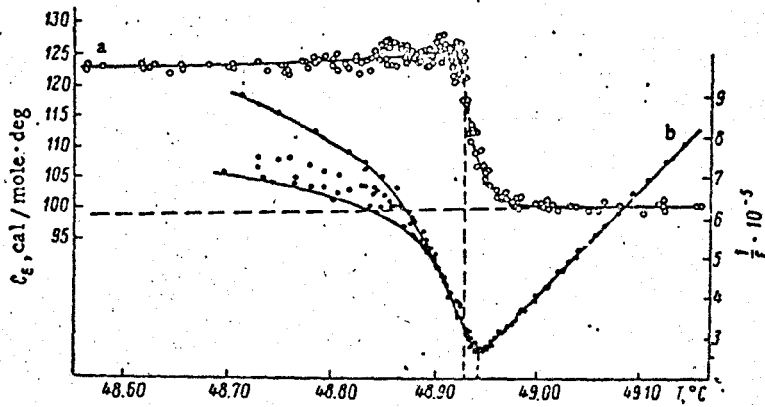


Fig. 3. Heat capacity (a) and reciprocal electric permittivity (b) of TGS with  $E = 0$ .

Fig. IV-2. Curva de Taraskin

redondeamiento del pico del calor específico y un valor inferior del máximo en contraste con las medidas anteriores. El salto del calor específico en la temperatura de transición es  $C_e = 0.32 \text{ J/g K}$ . Los autores reconocen la existencia, no tomada en cuenta, de un error sistemático en los valores dados en el primer trabajo de Strukov, como consecuencia de no haber considerado la capacidad calorífica del calorímetro.

W. Reese y L.F. May: Con un calorímetro adiabático de vacío especialmente diseñado, realizaron medidas en la zona de transición, en un rango de temperatura desde aproximadamente  $43^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$ .

Los resultados, fig. IV-3, muestran un aumento del calor específico entre  $43$  y  $49^\circ\text{C}$  seguido de una abrupta caída en el punto de transición. La discontinuidad del calor específico encontrada es  $\Delta C_E = 0.31 \text{ J/g K}$ . El intervalo de temperatura entre medidas en el punto crítico fue de  $0.1 \text{ K}$ . El error estimado es del  $1\%$ . En la zona correspondiente a temperaturas mayores a  $T_c$ , el valor del calor específico es  $C_p = 1.42 \text{ J/g K}$ .

Los resultados anteriores discrepan de los obtenidos por Strukov, tanto en la forma de la curva como en los valores cuantitativos. Los autores consideran esencialmente correctas las observaciones de aquel y atribuyen el redondeamiento de la curva  $C_E(T)$  y la divergencia de sus medidas a la dependencia de los resultados, en la

zona próxima a  $T_c$ , de las distintas muestras utilizadas. Comprueban experimentalmente una cierta dependencia utilizando distintas muestras de STG.

A.J. Camnasio y J.A. Gonzalo: Las medidas de calor específico fueron realizadas a) en un intervalo de temperatura desde 100 K a 400 K. y b) alrededor de la región crítica, entre aproximadamente 48.7°C y 49.5°C. El intervalo de temperatura más pequeño, en la zona crítica, es de aproximadamente 0.02°C. En la fig. IV-4 pueden observarse los resultados obtenidos en la zona de transición. El salto del calor específico en la temperatura crítica es  $\Delta C_p = 0.24 \pm 0.03$  J/g K. Para temperaturas próximas y superiores a la transición el valor, determinado a partir de la gráfica, de  $C_p$  es aproximadamente 1.52 J/g K.

El valor de  $\Delta C_p (T_c)$  experimental es comparado con el correspondiente valor teórico de  $\Delta C_v (T_c)$  calculado a partir de la teoría termodinámica, 0.13 J/g K, y de la teoría estadística, 0.11 J/g K. Para ello se hace una corrección al valor experimental obtenido que es a presión constante, mientras que los calculados teóricamente lo son a volumen constante:

$$\Delta C_v = \Delta C_p - \Delta(\alpha_v^2 V/K) T_c = \Delta C_p - V T_c \Delta \alpha_v^2 / K = \Delta C_p - 0.05 \text{ J/g}$$

Por otra parte la singularidad en la transición

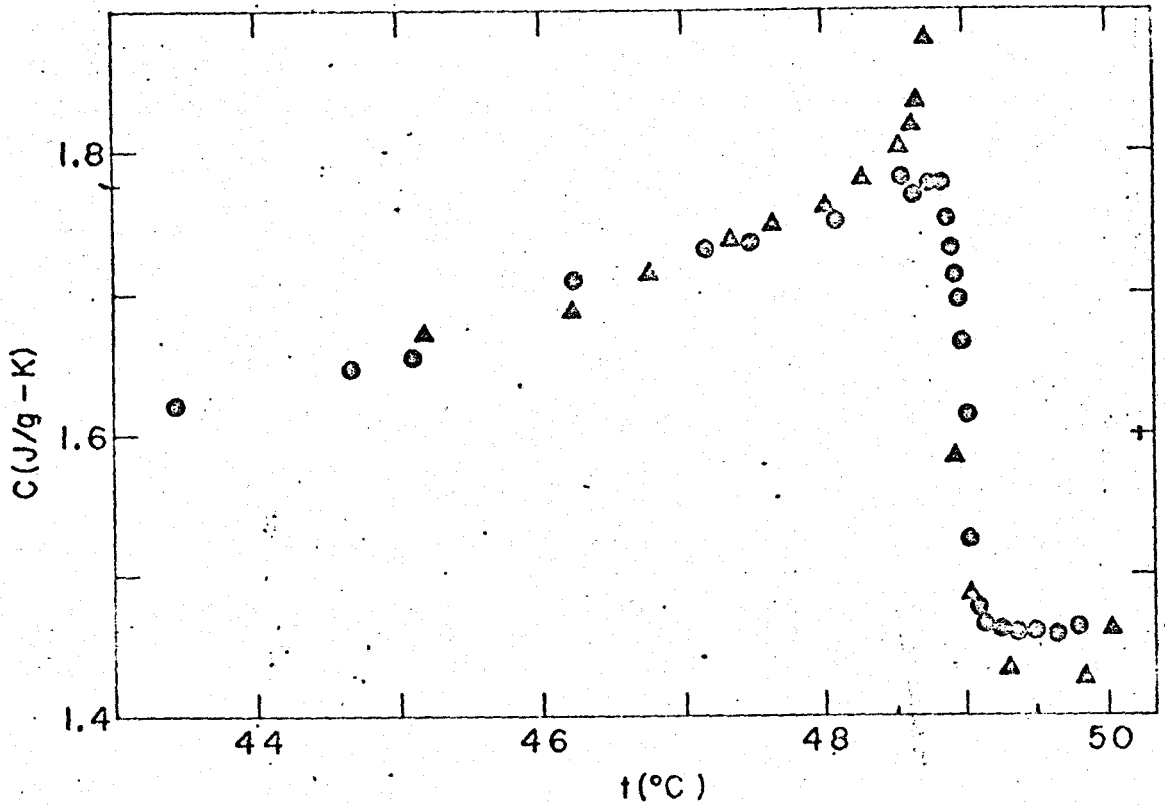


FIGURE 1 The heat capacity of triglycine sulfate between 43 and 50°C as determined using crystal A (●) and by Strukov (▲, Ref. 7). For the purpose of this comparison Strukov's data have been reduced by 7.5%.

Fig. IV-3. Curva de W. Reese

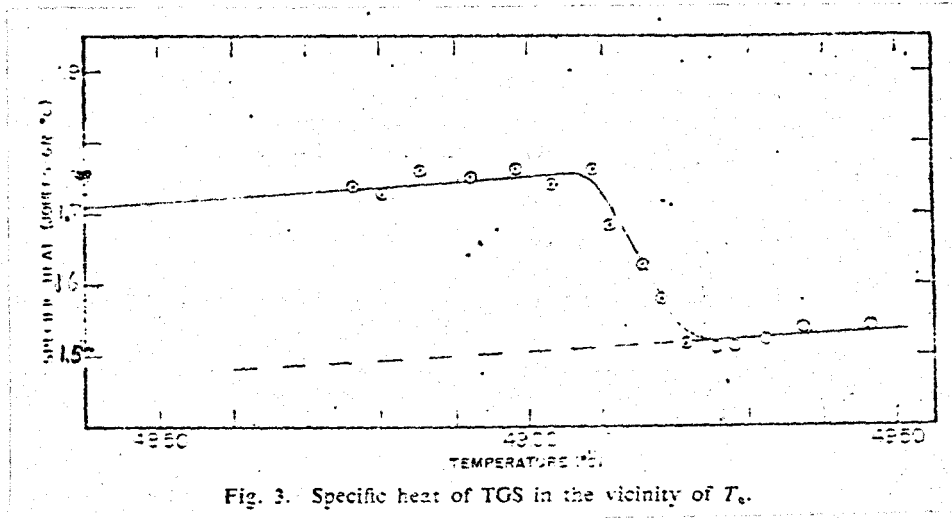


Fig. 3. Specific heat of TGS in the vicinity of  $T_c$ .

Fig. IV-4. Curva de A.J. Camnasio y J.A. Gonzalo

aparece en forma de escalón, mejor que logaritmico.

Se afirma que el incremento en la temperatura de la sustancia ( $0.05^{\circ}\text{C}$ ) en la medida, que no es despreciable, puede explicar la menor discontinuidad en  $C_p$  a  $T=T_c$  y sería causa del suavizamiento del pequeño pico que aparece justo en  $T_c$ . De todas formas el pico es mayor que el calculado teóricamente lo cual, según los autores, es consistente con el decrecimiento observado de  $P_s^2$  con  $\Delta T = T_c - T$  //16//, //17//, //18//.

#### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las muestras de STG utilizadas son las ya indicadas anteriormente: dos monocristales cilíndricos de 15 mm de diámetro y 2,5 mm de espesor suministrados por la casa Quarz & Silice. El eje del cilindro coincide con el eje ferroeléctrico.

Para la determinación de la capacidad calorífica del STG, cuya resistencia térmica es de 26 K/W, hemos hecho uso de los correspondientes datos de calibración representados en la fig. III - 8 y en la tabla III- 5 del capítulo anterior.

Las rectas de calibración para las temperaturas de  $39^{\circ}\text{C}$  y  $49^{\circ}\text{C}$  y para  $R=26$  K/W son:

$$T = 39^{\circ}\text{C} \quad C = 0.0176 (\tau - 65.08) \quad (1)$$

$$T = 49^{\circ}\text{C} \quad C = 0.0177 (\tau - 64.41) \quad (2)$$

Puesto que en el rango de temperaturas usado la variación de los coeficientes con la temperatura es muy pequeña, podemos suponer que dicha variación es lineal:

$$a - 0.0176 = \frac{0.0177 - 0.0176}{49 - 39} (T - 39)$$

$$a = 0.0172 + 10^{-5} T \quad (3)$$

$$b - 64.41 = \frac{65.08 - 64.41}{49 - 39} (49 - T)$$

$$b = 67.69 - 0.067 T \quad (4)$$

A partir de lo anterior deducimos que la relación capacidad - constante de tiempo para el STG en el rango de temperatura utilizado, viene determinado por:

$$C = (0.0172 + 10^{-5} T) (\tau - (67.69 - 0.067T)) \quad (5)$$



El proceso de determinación del calor específico corresponde a las medidas del tipo II, descrito en el capítulo II. Se realizaron una serie de experiencias a campo eléctrico nulo, manteniendo los electrodos cortocircuitados. La temperatura del calorímetro fue elevada hasta  $54^{\circ}\text{C}$  y se fue dejando enfriar lentamente hasta  $51^{\circ}\text{C}$ . A partir de esta temperatura la velocidad controlada de enfriamiento fue de cuatro centésimas de grado cada hora. De esta forma realizamos una medida cada dos centésimas de grado aproximadamente y en un rango de temperatura desde  $51^{\circ}\text{C}$  hasta  $46^{\circ}\text{C}$ . La potencia disipada en el electrodo resistencia para cada impulso es del orden de 6 mW. El incremento de temperatura estimado de la muestra, durante la medida de la constante de tiempo, correspondiente a esa potencia es del orden de  $0.06^{\circ}\text{C}$ .

La fig. IV-5 muestra los resultados experimentales obtenidos de la medida del calor específico de STG a campo eléctrico nulo.

Para temperaturas superiores a la transición, el valor del calor específico es de  $C_p = 1.32 \text{ J/g K}$  y el incremento encontrado en la transición, correspondiente a la discontinuidad del calor específico es de  $0.28 \text{ J/g K}$ .

En la tabla IV-1 pueden compararse estos resultados con los valores obtenidos por diversos autores. Se

Se representa también el incremento de calor específico teórico dado por los mismos autores y el intervalo de temperatura más pequeño a que han sido realizadas las experiencias. En ningún caso los resultados son muy coincidentes y en todos ellos el incremento de  $C_E$  en la temperatura crítica es superior al correspondiente valor teórico.

En cuanto a la forma del pico, nuestros resultados parecen confirmar una discontinuidad en forma de escalón, mejor que logarítmica. Sin embargo puede observarse, inmediatamente antes de la transición, entre las temperaturas de aproximadamente  $48.68^\circ\text{C}$  y  $48.80^\circ\text{C}$ , un incremento apreciable de la pendiente de la curva de calor específico. Posteriormente y ya en la transición, el redondeamiento de la curva es evidente. Por otra parte, nuestros resultados confirman la no influencia del intervalo de temperatura entre medidas en el salto del calor específico.

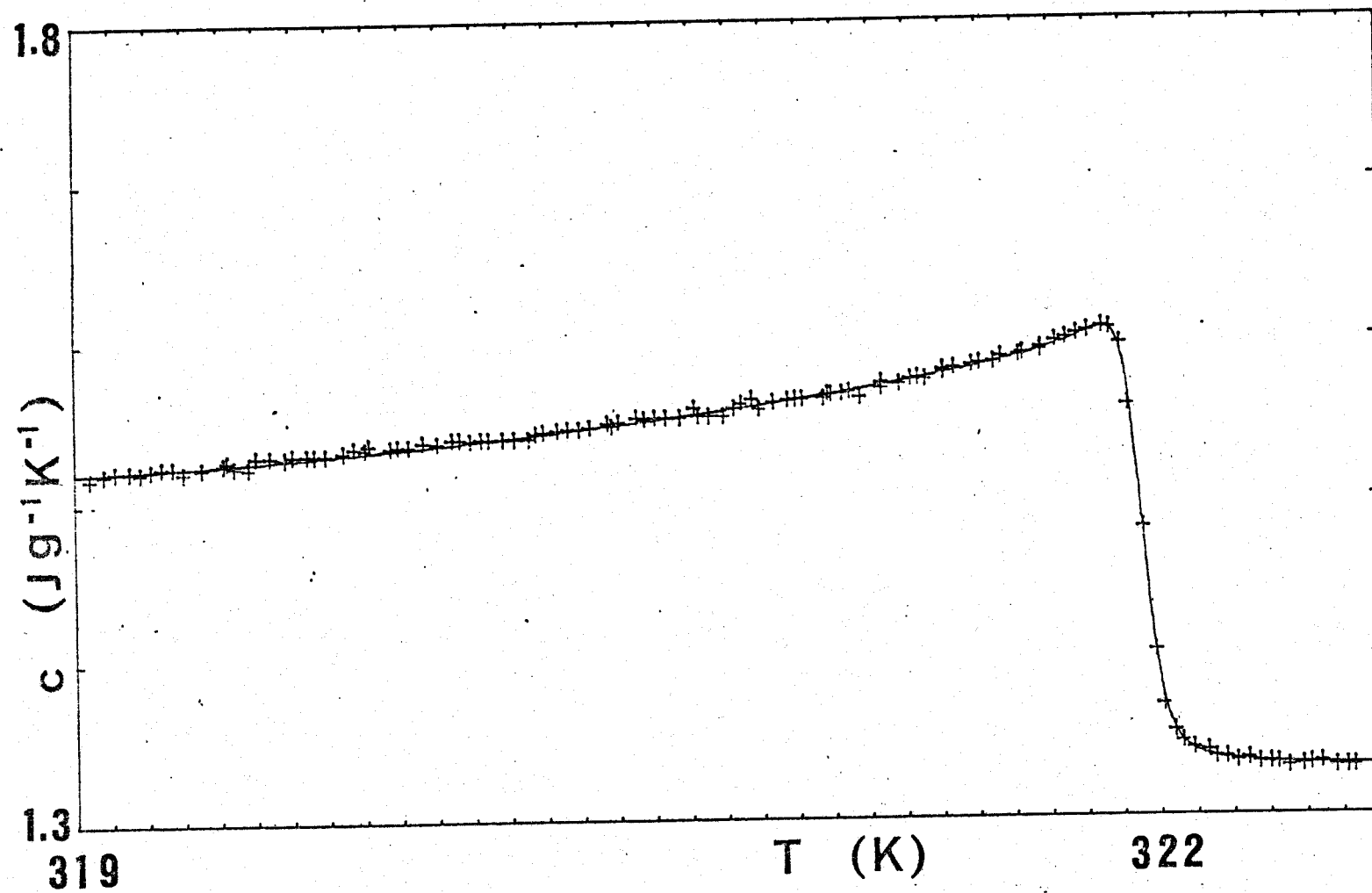


Fig. IV-5. Calor específico del STG.  $E=0 \text{ V/cm}$

#### IV.2.- INFLUENCIA DEL CAMPO ELECTRICO APLICADO SOBRE EL CALOR ESPECIFICO.

Aplicando distintas tensiones sobre los electrodos situados en las caras transversales del cristal, usando la técnica descrita en el segundo capítulo, se han realizado cuatro series de medida del valor específico en los alrededores de la transición, a distintos campos eléctricos constantes.

El proceso de medida es el mismo que se utilizó en el caso de campos eléctricos nulos. Inicialmente, una vez aplicada la tensión, es necesario esperar unos veinte minutos correspondientes al tiempo de duración de la disipación de energía por efecto electrocalorífico; al cabo de ese tiempo se asegura la vuelta a la estabilidad del cero inicial.

El rango de temperatura de las medidas en todos los casos es de unos tres grados y medio alrededor de la transición. El intervalo de temperatura entre medidas, al igual que en el caso de campo nulo, también fué de  $0.02^{\circ}\text{C}$ . Los campos eléctricos, aplicados en la dirección del eje ferroeléctrico del cristal, han sido de 160 V/cm, 300 V/cm, 500 V/cm y 800 V/cm.

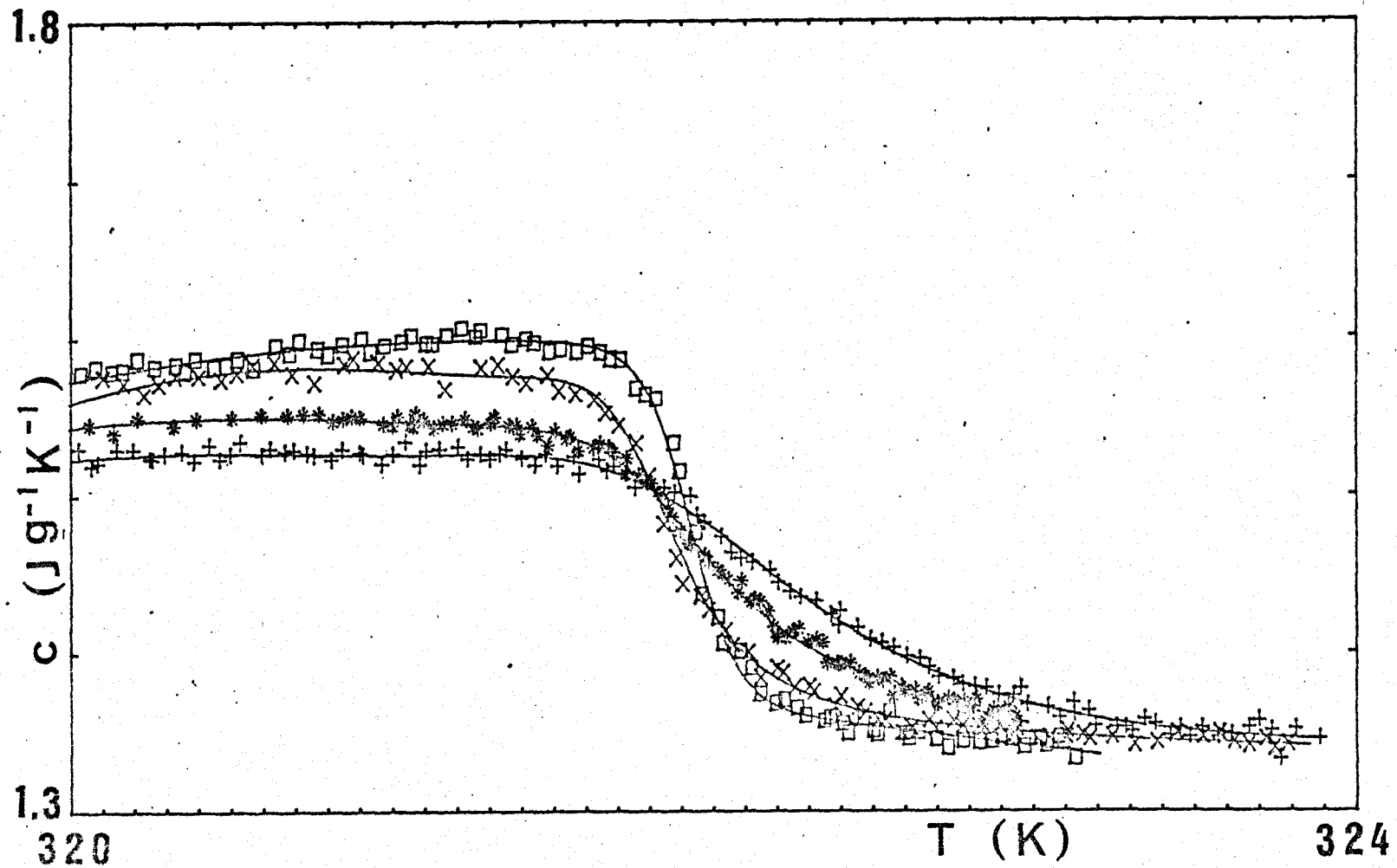


Fig. IV-6. Calor específico del STG: ) 160, x) 300, \*) 500, +) 800 V/cm

La fig. IV- 6 muestra la variación del calor específico con la temperatura en un rango de temperatura de unos cuatro grados alrededor de la  $T_c$ , para los distintos campos eléctricos aplicados.

#### IV.3.- AJUSTE DE UNA EXPRESION GENERICA A LAS DISTINTAS CURVAS DE CALOR ESPECIFICO

Puesto que la dependencia del calor específico con la temperatura, de acuerdo con los resultados obtenidos tanto a campo nulo como a los distintos campos aplicados, se asemeja a una curva de tipo escalón no simétrica, se realizaron distintos intentos de ajuste de una curva teórica a los resultados experimentales.

Obtuvimos la siguiente expresión genérica, válida para todas las experiencias y que resultó ser la de mejor ajuste por mínimos cuadrados:

$$\frac{F(X) + G(X) e^{X/L} + H(1 - e^{X/L})/X}{1 + e^{X/L}} \quad (6)$$

donde:

$$X = T - T_c$$

L define la anchura de la transición

$F(X)$  representa la forma de la curva para  $T < T_c - 4L$  y que hemos aproximado mediante el polinomio  $a + bx + cx^2$ .

$G(X)$  representa la forma de la curva para  $T > T_c + 4L$  y que hemos aproximado mediante la recta  $d + ex$ .

$H$  es un parámetro de asimetría.

Como puede deducirse fácilmente, la expresión anterior tiende a la función  $F(X)$  para temperaturas inferiores y alejadas de la transición, es decir para  $X$  tendiendo a  $-\infty$ ; y tiende a la función  $G(X)$  para temperaturas superiores y alejadas de la transición, es decir para  $X$  tendiendo a  $+\infty$ .

En la figura IV-7 se representan las curvas ajustadas por mínimos cuadrados a los valores experimentales. Los valores de los distintos parámetros obtenidos para las curvas correspondientes a todos los campos eléctricos están dados en la tabla IV-2.

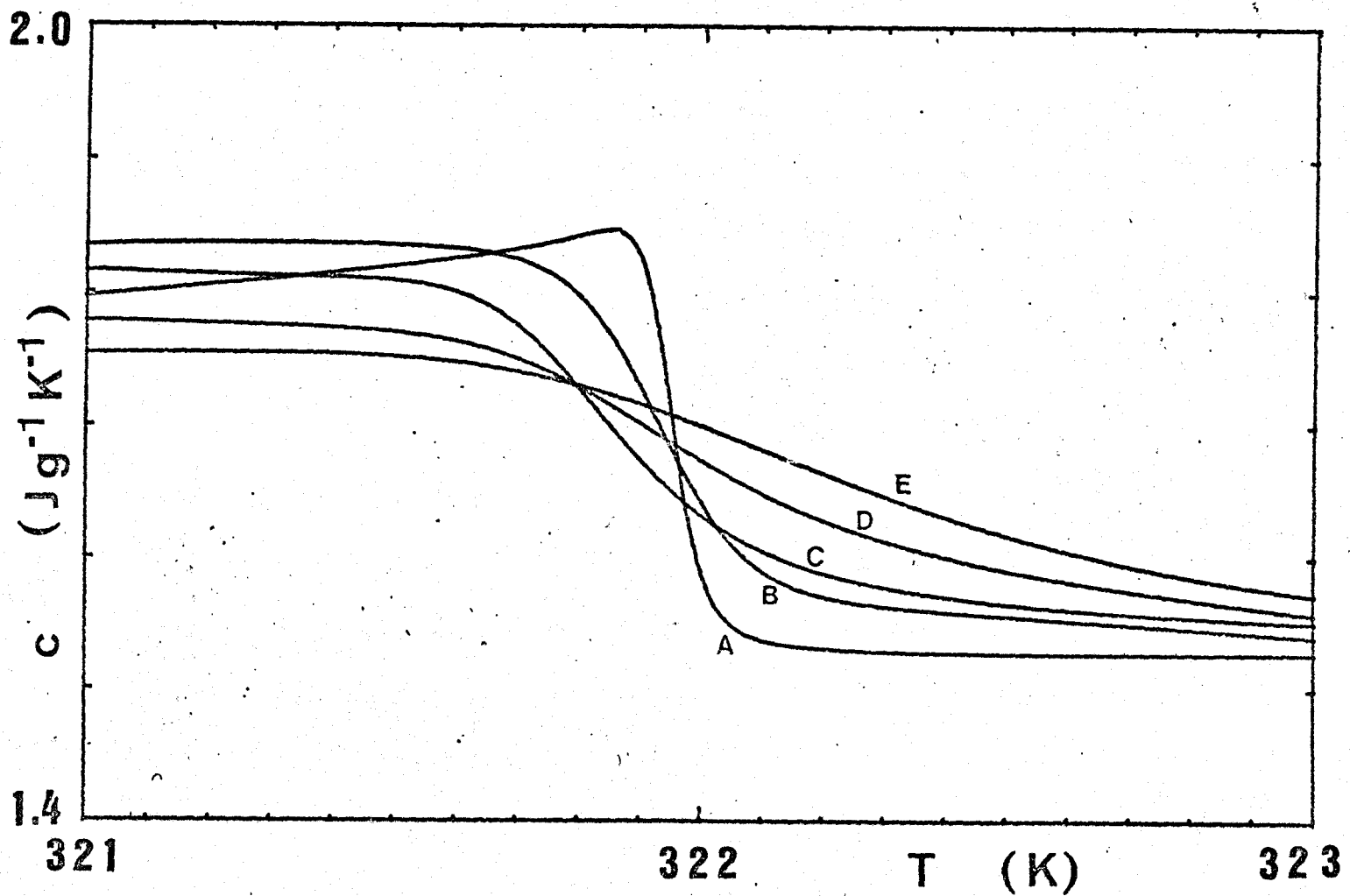


Fig. IV-7. Curvas ajustadas a los valores experimentales: A)  $E=0$ , B) 160, C) 300, D) 500, E) 800 V/cm.



#### IV. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A partir de la teoría de Landau - Devonshire, podemos deducir las siguientes expresiones para el calor específico y el campo eléctrico:

$$\Delta C_E = \frac{T \beta^2 P^2}{P(\beta(T - T_0) + 3\gamma P^2)} ; E = \beta(T - T_0)P + \gamma P^3 \quad (7)$$

donde  $\rho$  es la densidad del cristal,  $P$  la polarización,  $\beta = 3.45 \times 10^3$  V cm/ CK y  $\gamma = 6.48 \times 10^3$  Vcm<sup>5</sup>/ C<sup>3</sup> son los valores de los dos primeros coeficientes del desarrollo clásico de la energía libre. Se han despreciado los términos correspondientes a la sexta potencia y superiores porque hemos comprobado que, en el rango de temperatura de nuestras experiencias, dichos términos no afectan a la forma de las curvas del calor específico frente a la temperatura correspondientes a la expresión anterior.

En la fig. IV- 8 se representan dichas curvas teóricas para el STG, para valores del campo eléctrico de 160, 300, 500 y 800 V/cm.

Si comparamos dichas curvas con las obtenidas experimentalmente, fig. IV- 6, puede observarse una gran coincidencia en cuanto a la forma de las mismas para los campos de 300, 500, 800 V/cm; para campos inferiores nuestros resultados confirman las conclusiones obtenidas

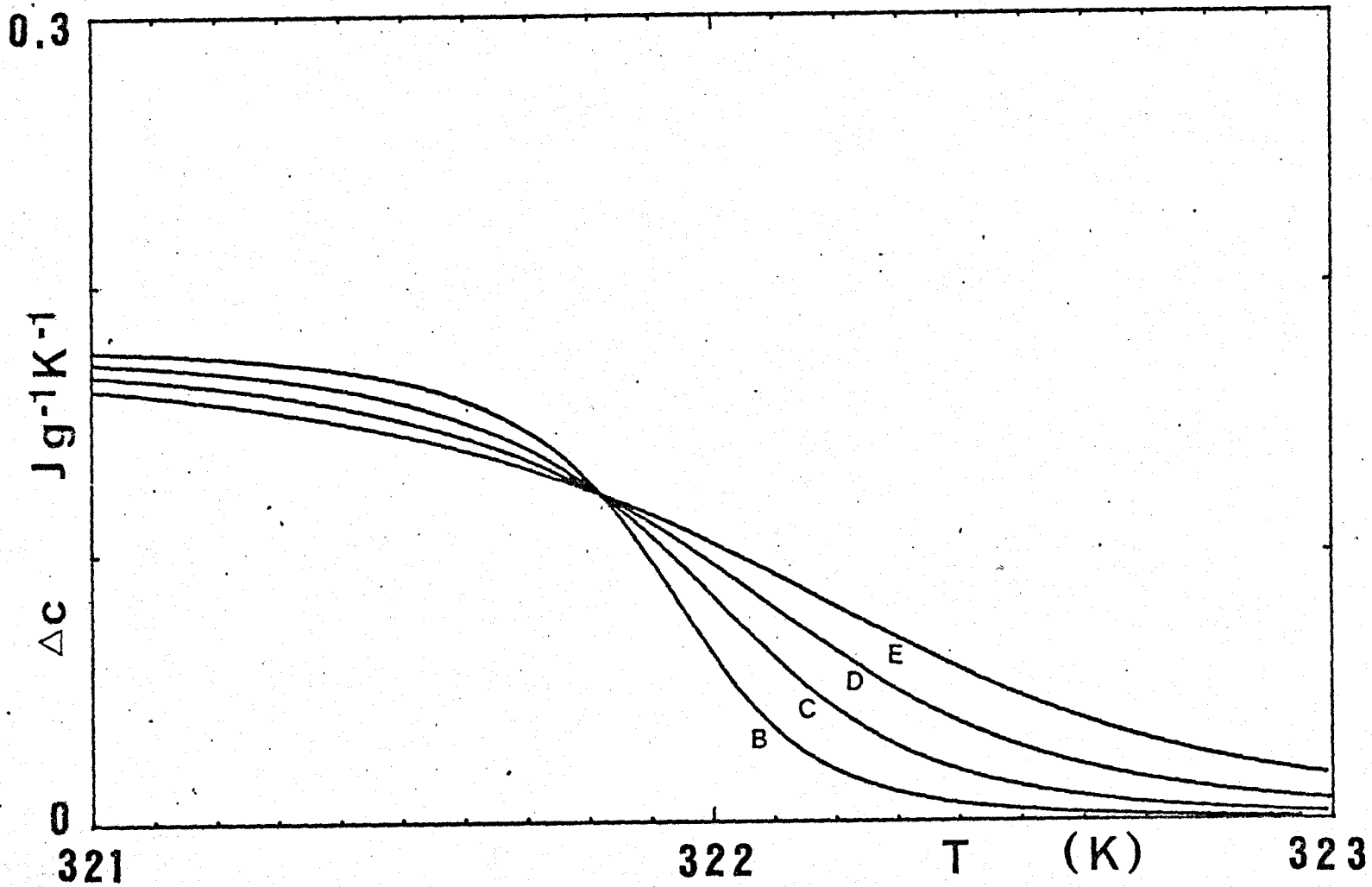


Fig. IV-8. Curvas teóricas: B)  $E=160$ , C) 300, D) 500, E) 800 V/cm

por Stankowska y Krysińska /19/, al estudiar la influencia de un campo eléctrico sobre la estructura en dominios del STG, de la existencia de un campo mínimo necesario para volver monodominio un cristal de STG rejuvenecido. La existencia del campo mínimo fue también evidenciada por Giletta /20/ y Jannot /21/ haciendo un estudio de distintas muestras de STG dedujo que los valores de dicho campo variaban entre 100 y 200 V/cm.

Según las expresiones (7) existe un punto, correspondiente a  $T = T_0$ , en el cual las curvas  $C_E^T(T, E)$  se cruzan.

Nuestras experiencias, para campos superiores al  $E_m$ , confirman la deducción teórica, correspondiendo el punto de cruce a una temperatura  $T_0 = 321,82K$ .

Sin embargo existe una discrepancia notable en cuanto a los valores cuantitativos correspondientes a los valores teóricos y experimentales. Para  $T=T_0$ , el valor deducido de (7) es  $\Delta C_E = \beta^2 T_0 / 3\gamma\rho = 0.12 \text{ J/g K}$ , mientras que el valor experimental es  $0.17 \text{ J/gK}$ .

Los valores obtenidos del parámetro L, anchura de la transición, a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la expresión genérica (6) a los puntos experimentales, han sido representados en la fig. IV-9 frente a los correspondientes campos eléctricos. La anchura se incrementa con el campo eléctrico aplicado y parece deducirse una dependencia lineal entre ambos. En la misma figura se representan los valores de  $\Delta C_E$  máximos de las distintas curvas experimentales frente al campo eléctrico aplicado.

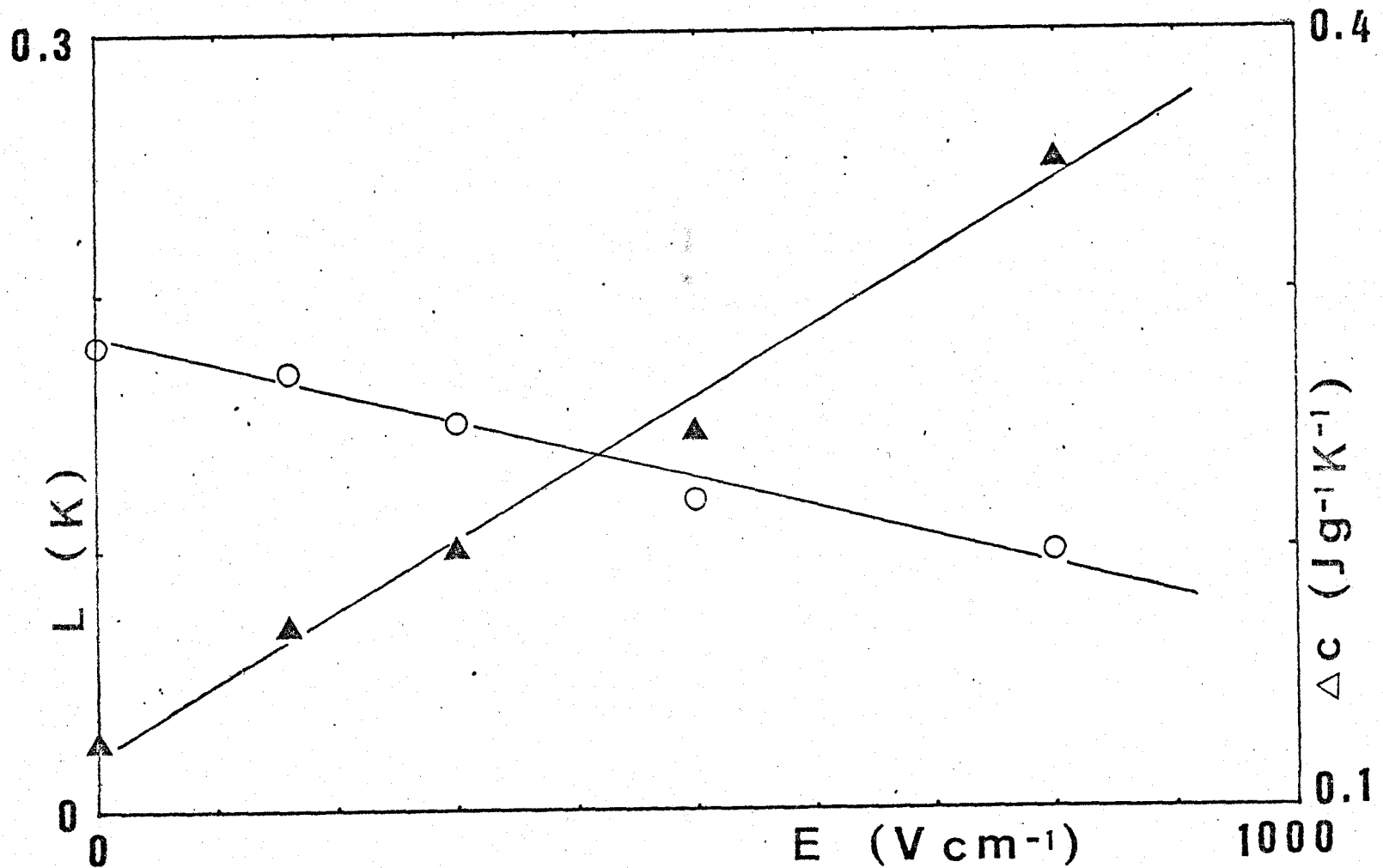


Fig. IV-9. Máxima discontinuidad de  $c_E$  y anchura de la transición.

### CONCLUSIONES

- IV-1.- Realizando una medida cada dos centésimas de grado, se ha determinado el calor específico del STG para distintos campos eléctricos aplicados, en la zona de la transición ferroeléctrica. Se comparan los resultados con los de la bibliografía.
- IV-2.- Mediante un ajuste por mínimos cuadrados a los valores experimentales, se ha obtenido una expresión genérica, válida para todas las series de experiencias, que relaciona el calor específico con la temperatura. Se deducen los valores de los distintos parámetros de dicha expresión genérica correspondientes a todos los campos aplicados.
- IV-3.- Se comparan los resultados con los deducidos a partir de la teoría de Landau- Devonshire, poniéndose de manifiesto la existencia de un campo mínimo a partir del cual existe una buena correspondencia entre el comportamiento experimental y el teórico.

V. NUEVO METODO CALORIMETRICO PARA  
EL ESTUDIO DE PROPIEDADES PIRO-  
ELECTRICAS DE MATERIALES.

## V. 1.- INTRODUCCION

La aplicación de materiales piroeléctricos como detectores de radiación electromagnética y el desarrollo de la termometría piroeléctrica, ha motivado la aparición en la última década de gran número de trabajos dedicados a la determinación del coeficiente piroeléctrico y, en general, al estudio de propiedades de sustancias piroeléctricas.

Las técnicas de medida cuantitativa tradicionales pueden ser agrupadas en tres categorías: métodos estáticos, métodos dinámicos y métodos indirectos.

En los métodos estáticos el coeficiente piroeléctrico es determinado a partir de la medida de la carga estática inducida sobre un condensador conectado al cristal. Dicha carga se induce como compensación a la variación de polarización en el cristal producida por una suave variación de la temperatura del mismo. Según S. B. Lang /22/ pueden ponerse de manifiesto serios errores en este tipo de medidas, debido a la dificultad de controlar posibles fugas eléctricas.

En los métodos dinámicos la temperatura del cristal es cambiada continuamente. La determinación del coeficiente piroeléctrico requiere medir la intensidad o vol-

taje piroeléctrico y la variación de la temperatura con el tiempo. El método también ofrece serias dificultades debidas a la no uniformidad del cambio de temperatura y a las fugas eléctricas.

Los métodos indirectos (ferroeléctrico o electrocalorífico) son prácticamente inusuales debido a la gran precisión requerida para reducir la acumulación de errores.

La nueva técnica cuantitativa de medida del coeficiente piroeléctrico que se presenta en este trabajo está basada en la determinación de la variación de entalpía de la muestra cuando se modifica el campo eléctrico aplicado. Al utilizar para la medida una función termodinámica de estado y una función eléctrica de punto, las fuentes de error señaladas anteriormente no deben intervenir en los resultados obtenidos.



## V.2.- TEORIA DEL METODO

Consideremos un monocristal en equilibrio a una temperatura  $T_1$  y sometido a un campo eléctrico uniforme  $E_1$ ; sea  $S_1$  la entropía por unidad de volumen correspondiente a este estado de equilibrio. Modifiquemos bruscamente el campo hasta un valor  $E_2$  con lo que su temperatura se modificará hasta un valor  $T_2$  (efecto electrocalórico). Como el tiempo de relajación eléctrico es muy inferior al térmico, admitiremos que este proceso es lo suficientemente rápido para que el intercambio calorífico de la muestra con los termopares sea despreciable y por tanto consideramos que este proceso es isentrópico,  $S_2 = S_1$ . A continuación la muestra vuelve al equilibrio térmico con el bloque calorimétrico mediante el intercambio de una cantidad de calor  $Q$  en un proceso a campo constante,  $E_2 = E_3$ . Sea  $S_3$  la entropía correspondiente al estado final de equilibrio.

Relacionemos los estados de equilibrio inicial 1 y final 3. Si consideramos que la variación  $E_3 - E_1$  es relativamente pequeña, podemos expresar:

$$S_3 - S_1 = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_T (E_3 - E_1) \quad (1)$$

donde  $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_T$  es el valor correspondiente a la temperatura de equilibrio  $T_1 = T_3$  y al valor medio del campo  $(E_1 + E_3)/2$ . Esta aproximación será discutida posteriormente.

Relacionemos los estados 2 y 3. Las cantidades de calor máximas que se han medido en nuestras experiencias son del orden de 10 mJ, siendo la masa total de las muestras del orden de 1.59 g, lo que implica que la variación de temperatura del proceso 2 a 3 es inferior a  $4 \times 10^{-3}$  K por lo que podemos considerar con muy buena aproximación:

$$S_3 - S_2 = Q/T_3 V$$

sustituyendo esta expresión en (1) se deduce:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_T = \frac{Q}{VT_3(E_3 - E_1)} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_E = p \quad (2)$$

donde P es la polarización, V el volumen de la muestra y hemos hecho uso de la correspondiente relación de Maxwell de la termodinámica.

p es el valor del coeficiente piroeléctrico a la temperatura T del calorímetro y a un valor del campo intermedio entre el inicial  $E_1$  y el final  $E_3$ .

Estudieemos la aproximación introducida para obtener la ecuación (1). En general, para incrementos pequeños del campo, podemos expresar la variación de entropía entre los estados inicial 1 y final 3 como un de-

sarrollo en serie:

$$S_3 - S_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \Delta E + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_T \Delta E^2 + \dots \quad (3)$$

o bien, teniendo en cuenta la relación (2):

$$S_3 - S_1 = P \Delta E + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T \Delta E^2 + \dots \quad (4)$$

Podemos estimar que el error relativo correspondiente a la no consideración del segundo término vendrá dado por:

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2} \Delta P \Delta E}{P \Delta E} = \frac{1}{2} \frac{\Delta P}{P} \quad (5)$$

es decir el error relativo de esta aproximación es igual al error relativo de la variación del coeficiente piroeléctrico correspondiente a un incremento del campo eléctrico.

A partir de nuestros datos experimentales estimamos que la aproximación afecta a los valores del coeficiente piroeléctrico correspondiente a las temperaturas más próximas a  $T_c$  ( $T = 321.77\text{K}$  y  $T = 321.81\text{K}$ ) y a los dos primeros campos en un error del orden del 8%. Esta es la zona donde la variación del coeficiente piroeléctrico con el campo eléctrico es muy pronunciada. Fuera de esta región el error relativo debido a la aproximación es inferior al error de medida del coeficiente piroeléctrico que hemos estimado del orden del 3%.

V.3.- MEDIDA DEL COEFICIENTE PEROELECTRICO  
DEL STG A DISTINTOS CAMPOS ELECTRICOS  
APLICADOS.

La medida del coeficiente piroeléctrico se basa en la determinación de los parámetros que aparecen en la expresión (2), deducida anteriormente.

La medida de la cantidad de calor se realiza utilizando el calorímetro de flujo especialmente diseñado para ello y que ha sido descrito en el Capítulo II. La temperatura se mide mediante el termómetro de platino situado en el bloque calorimétrico, ya que dicha temperatura corresponde a la temperatura de equilibrio de la muestra, igual a la temperatura del bloque calorimétrico.

Las muestras utilizadas de STG son las mismas que en las medidas del calor específico.

El proceso de medida corresponde al descrito como medida del tipo III en el apartado correspondiente a Sistema de Medida del Capítulo II.

Para cada temperatura constante, mediante una fuente de tensión HP-6516, se ha aplicado el campo eléctrico en sucesivos incrementos de 80V/cm espaciados un tiempo de cuarenta minutos, al cabo de los cuales la muestra alcanza el equilibrio térmico con el bloque calorimétrico.

La vuelta al cero experimental del calorímetro demuestra que, para los incrementos de campo eléctrico aplicados, la disipación por efectos Joule en el cristal puede considerarse despreciable. En la fig. V-1 se representa una curva tipo de la respuesta del calorímetro en este tipo de experiencias.

Se ha medido el coeficiente piroeléctrico en los alrededores de la transición ferroeléctrica del STG a las temperaturas de: 322.73 K, 322.63 K, 322.35 K, 321.81 K, 321.77 K, 321.52 K, 321.36 K, 321.15 K, 320.71 K, 320.31 K y 319.88 K, y a doce campos eléctricos aplicados a cada una de ellas: 40, 120, 200, 280, 360, 440, 520, 600, 680, 760, y 840 V/cm.

En la tabla V-1 se muestran los valores obtenidos.

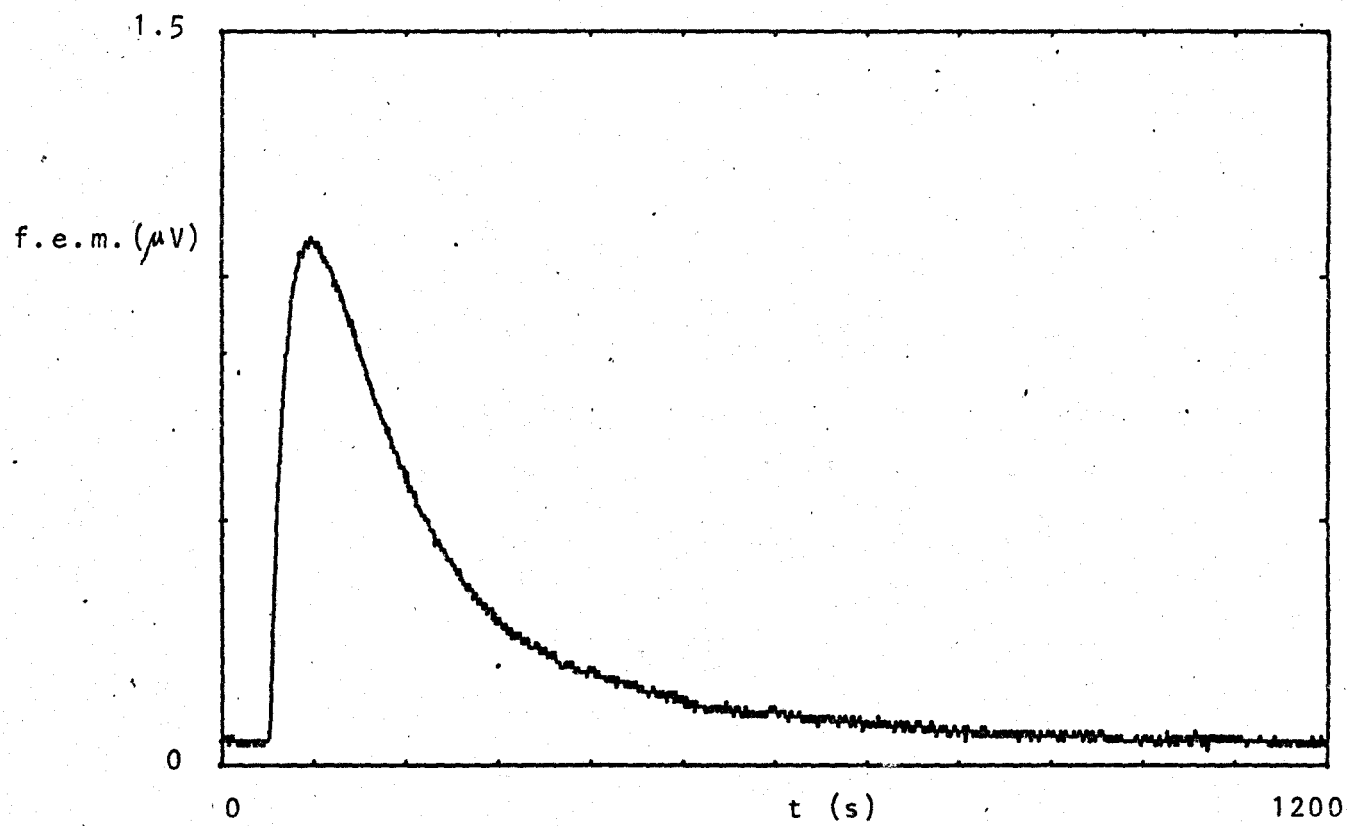


Fig. V-1. Respuesta del calorímetro a una variación del campo eléctrico aplicado sobre el cristal.

V.4.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS  
Y COMPARACION CON LA TEORIA TERMODINAMICA.

En las figuras V-2 y V-3 se representan los valores medidos del coeficiente piroeléctrico en función del campo para temperaturas  $T < T_0 = 321.77 \text{ K}$  y para  $T > T_0$ ; respectivamente.

Según la teoría termodinámica [2] el coeficiente piroeléctrico y el campo eléctrico pueden expresarse según las ecuaciones:

$$-P = \frac{\beta P}{\beta(T-T_0) + 3\gamma P^2 + 5\delta P^4} \quad ; \quad E = \beta(T-T_0)P + \gamma P^3 + \delta P^5 \quad (6)$$

donde, como hemos visto anteriormente,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son los tres primeros coeficientes del desarrollo de la energía libre.

Haciendo uso de los valores reflejados en la bibliografía [24],

$$\beta = 3.53 \times 10^3 \frac{\text{V} \cdot \text{cm}}{\mu\text{CK}} ; \quad \gamma = 6.48 \times 10^3 \frac{\text{V} \cdot \text{cm}^3}{\mu\text{C}^3} ; \quad \delta = 367 \frac{\text{V} \cdot \text{cm}^5}{\mu\text{C}^5} \quad (7)$$

y mediante cálculo numérico, se ha representado en la fig. V-4 la función  $p(E, T)$  a partir de las expresiones (6), para  $T > T_0$  y  $T < T_0$ . La concordancia cualitativa

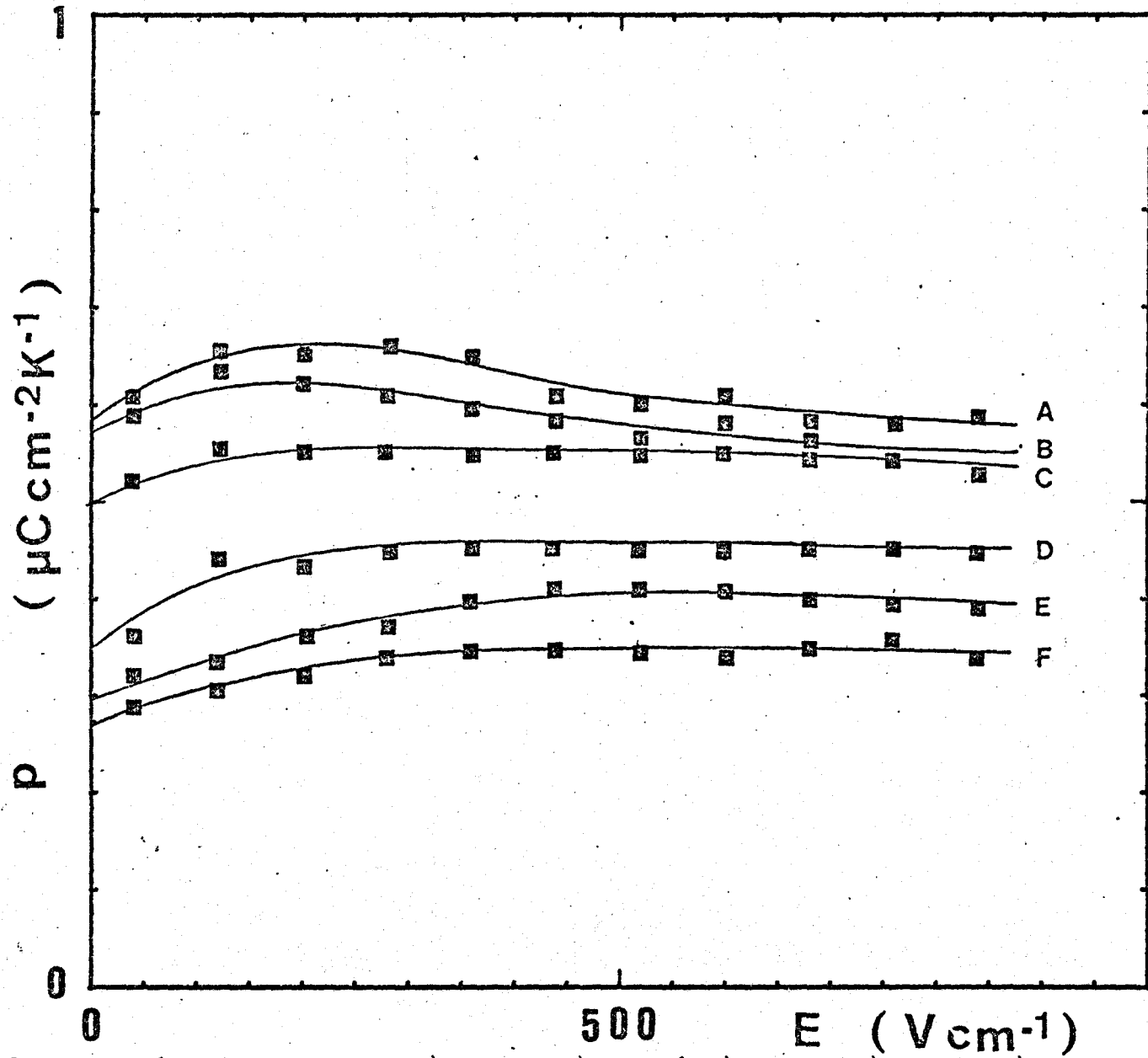


Fig. V-2. Coef. Piroeléctrico del STG. A) 321.52, B) 321.36, C) 321.15, D) 320.71, E) 320.31, F) 319.88 K.



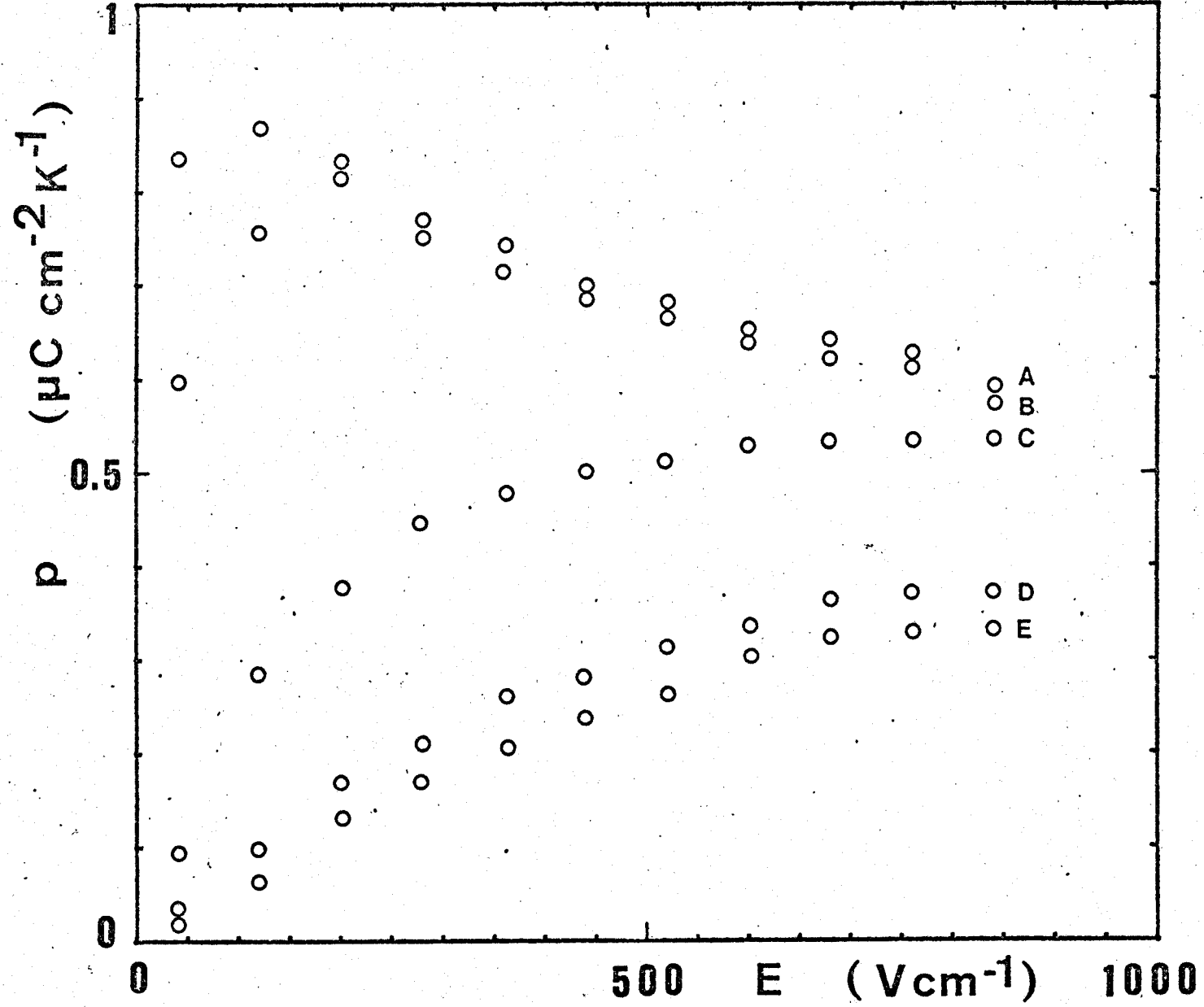


Fig.V-3. Coef. Piroeéctrico del STG. A) 321.77, B) 321.81, C) 322.35, D) 322.63, E) 322.73 K.

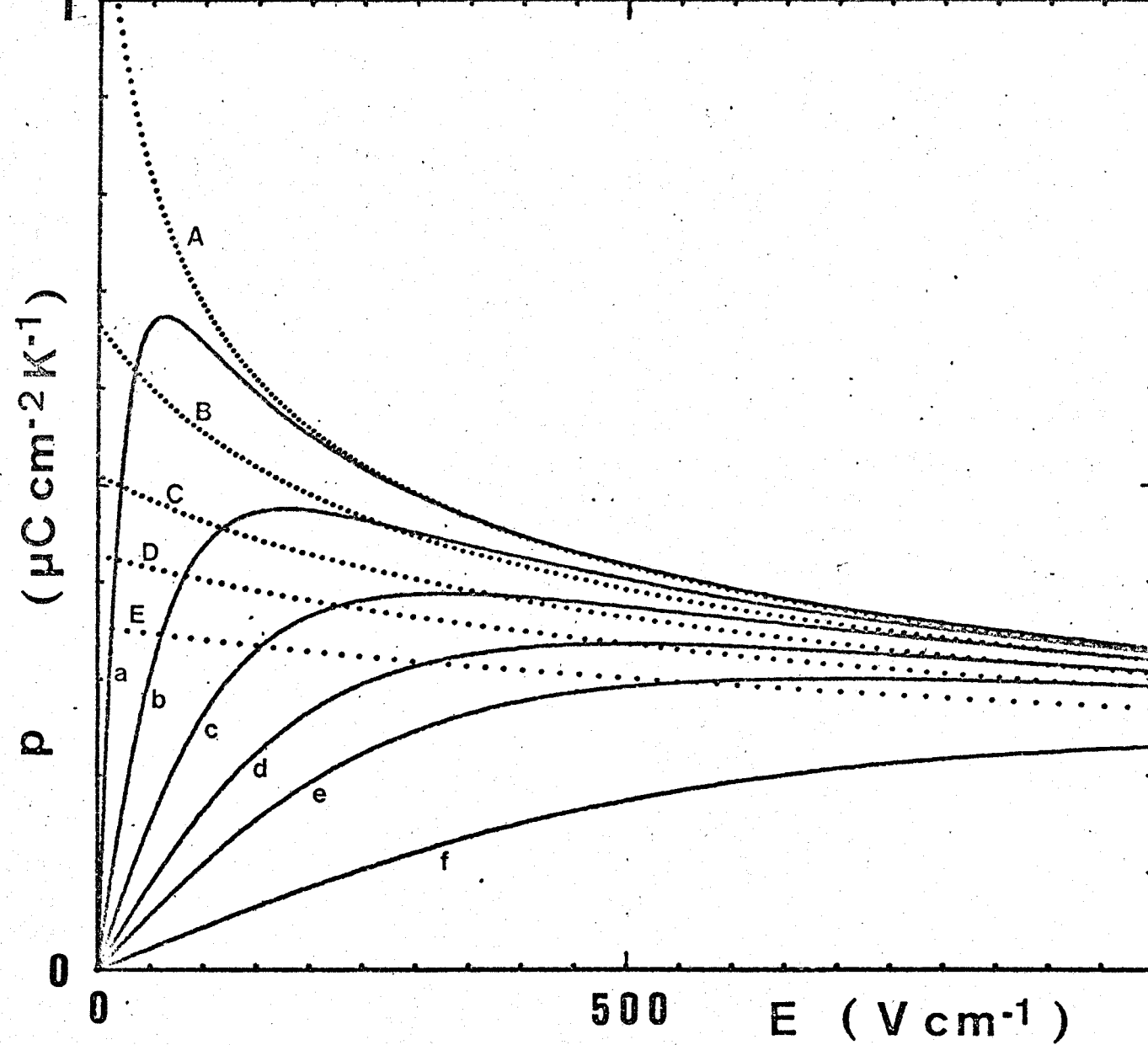


Fig.V-4. Curvas teóricas.  $T-T_c$ : A)-0.1, B)-0.3; C)-0.5, D)-0.7, E)-1.0, a)0.1, b)0.2  
c)0.3, d)0.4, e)0.5, f)0.8 K.

va obtenida parece mejor que la reflejada en la bibliografía 1251.

A la temperatura crítica, donde  $p$  alcanza los valores máximos, de acuerdo con la relación deducida de la teoría termodinámica:

$$p = -\frac{1}{3} \beta \gamma^{-2/3} E^{1/3} \quad (8)$$

el coeficiente piroeléctrico varía linealmente con el campo eléctrico aplicado elevado a  $-1/3$ . En la fig. V-5 se representa  $-p$  frente a  $E^{-1/3}$  para  $T_0 = 321.77$  K. Excepto para los dos valores más pequeños del campo (40 V/cm y 120 V/cm) que pueden considerarse inferiores al valor mínimo necesario para que el cristal se comporte como dominio, como hemos discutido en el capítulo anterior, se observa que se cumple dicha linealidad.

La pendiente de la recta ajustada por mínimos cuadrados nos permite evaluar:

$$\beta \gamma^{-2/3} = 10.69 \mu\text{CV}^{1/3} \text{ cm}^{-7/3} \text{ K}^{-1} \quad (9)$$

que concuerda con el valor calculado a partir de los datos de la bibliografía:

$$\beta \gamma^{-2/3} = 10.16 \mu\text{CV}^{1/3} \text{ cm}^{-7/3} \text{ K}^{-1}$$

Para temperaturas superiores y no muy próximas a la crítica, la teoría termodinámica permite deducir que en primera aproximación se cumple la relación:

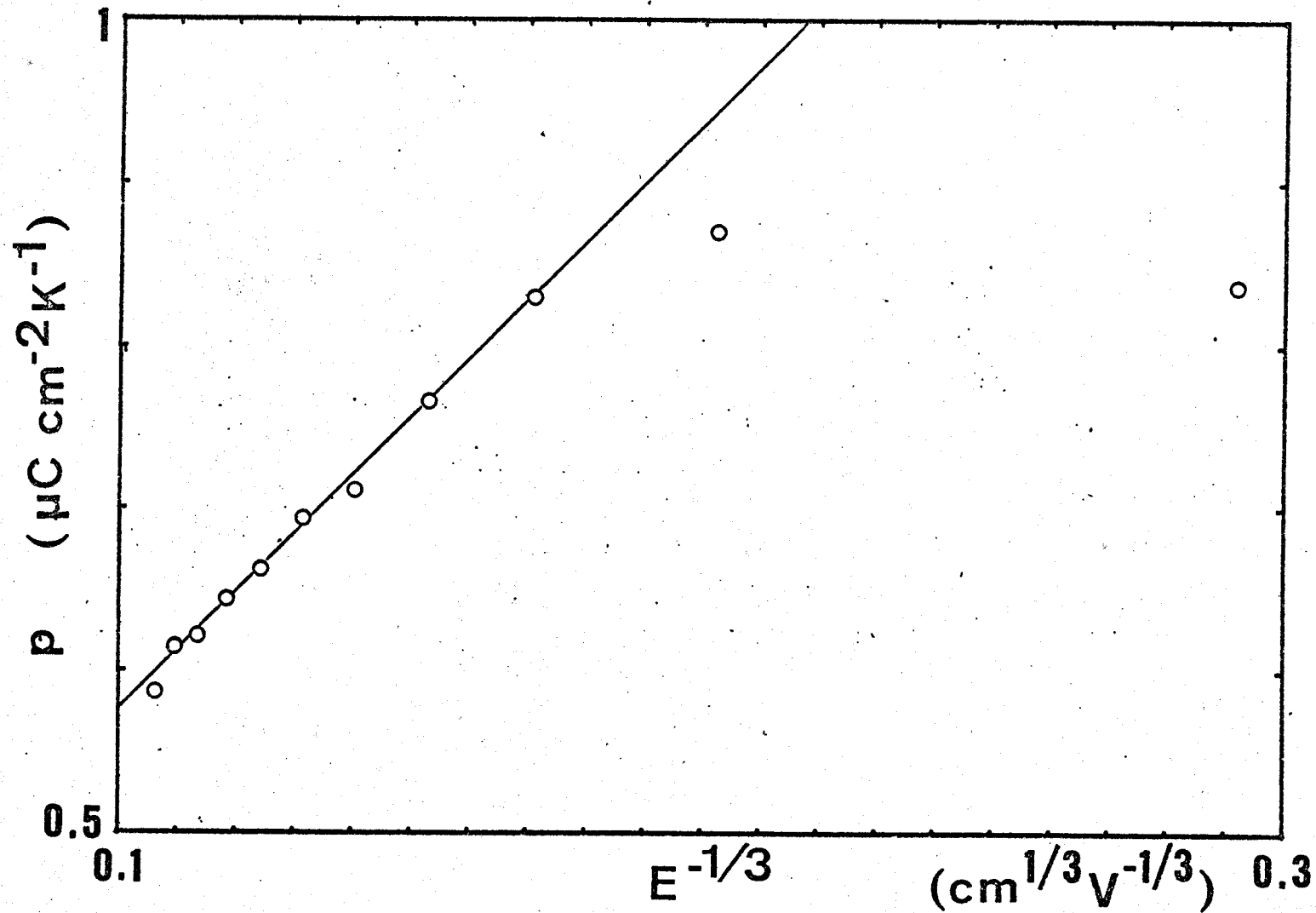


Fig. V-5. Variación del coef. piroeléctrico con el campo eléctrico aplicado para  $T=T_c$ .

$$P^{-1/2} = (\beta/E)^{1/2} (T - T_c) \quad (10)$$

En la fig. V-6 se representan los valores de  $p^{-1/2}$  frente a  $T$  para campos superiores a 300 V/cm y temperaturas  $T - T_0 > 0.5$  K. Se omiten los campos pequeños por las razones expuestas anteriormente y también porque para pequeños valores de  $E$ , la variación del coeficiente piroeléctrico con el campo tiene mayor curvatura, por lo que la aproximación (1) lleva consigo unos errores cuantitativos mayores. En la misma figura se representan también las rectas ajustadas por mínimos cuadrados para los distintos valores del campo eléctrico y para temperaturas superiores a la crítica.

En la fig. V-7 se representan las pendientes de las rectas anteriores frente a  $E^{1/2}$ ; la recta ajustada a estos valores nos permite comprobar la expresión (10) y evaluar el valor de  $\beta$  que resulta:

$$\beta = 4.2 \times 10^3 \text{ Vcm}/\mu\text{CK}$$

y a partir de la expresión (9) podemos deducir:

$$\gamma = 7.8 \times 10^3 \text{ Vcm}^5/\mu\text{C}^3$$

estos valores son del orden de magnitud de los obtenidos mediante medidas dieléctricas (7).

A temperaturas inferiores pero no muy próximas a la crítica, se deduce de la expresión teórica:

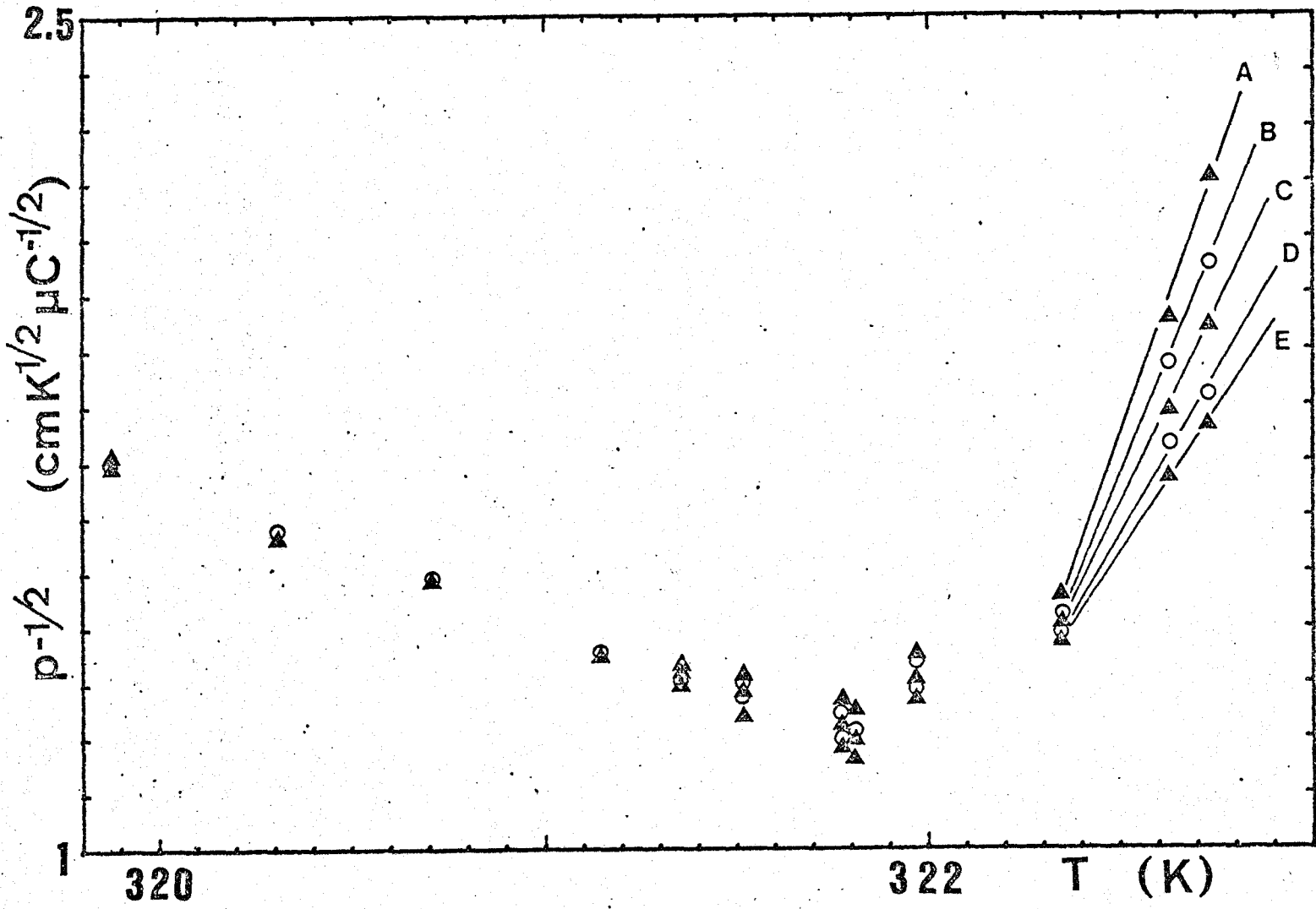


Fig. V-6.  $p^{-1/2}$  frente a la temperatura: A)  $E=360$ , B)  $440$ , C)  $520$ , D)  $600$ , E)  $680$  V/cm

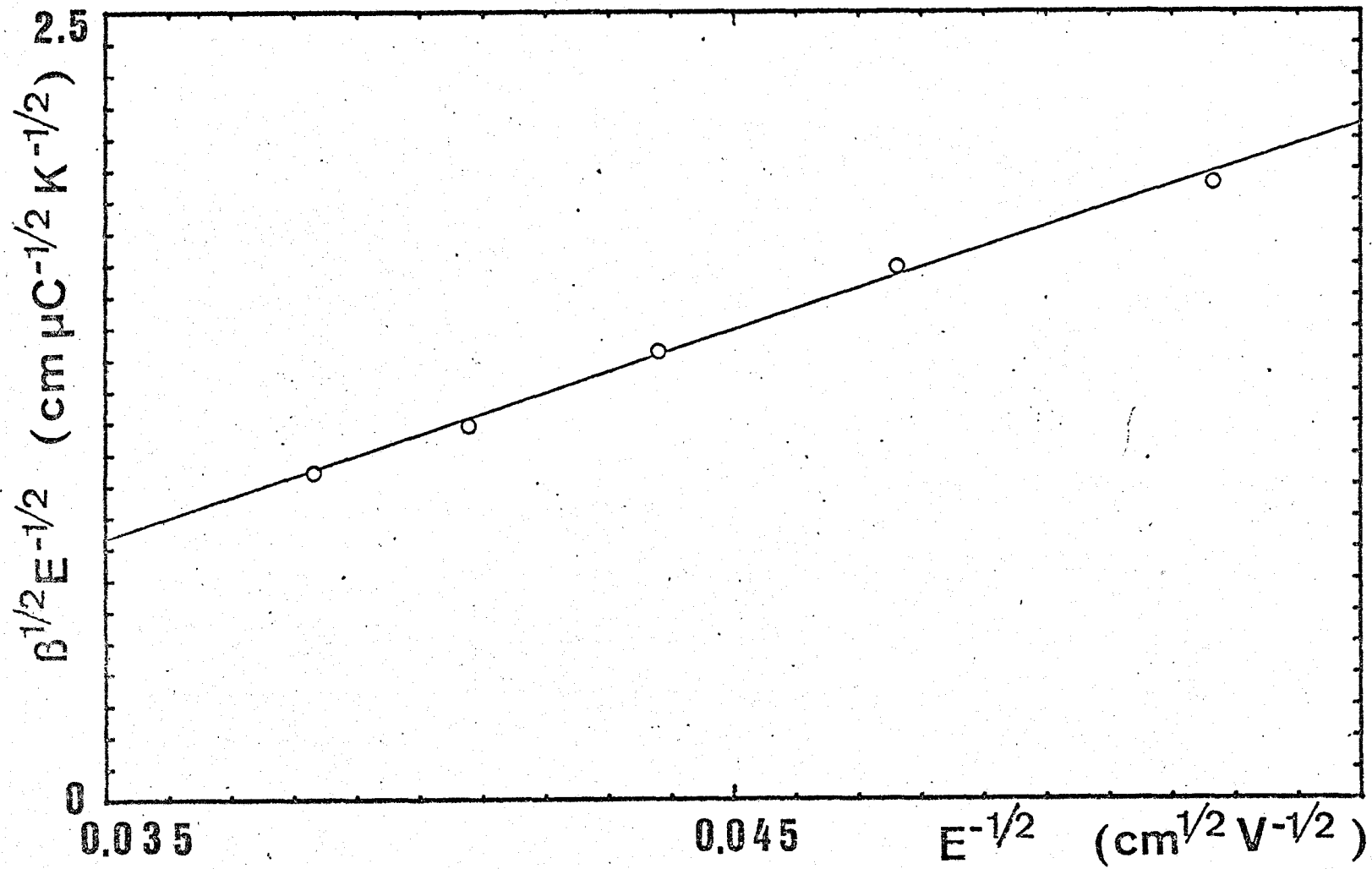


Fig. V-7. Determinación del coeficiente  $\beta$ .

$$P^{-2} = \frac{4\gamma}{\beta} (T_c - T) \quad (11)$$

que  $p$  es, en primera aproximación, independiente del campo eléctrico aplicado.

En la fig. V-6 para temperaturas inferiores a la crítica, se comprueba que para campos superiores a 300 V/cm, el coeficiente piroeléctrico es prácticamente independiente del campo eléctrico, ya que la dispersión de los puntos es debida al error experimental (3%) y no guarda relación con el valor de  $E$ . Sin embargo en el rango de temperaturas de nuestras medidas, que no son muy inferiores a la crítica y por tanto es dudosa la aproximación de despreciar la polarización inducida, se observa que el ajuste de  $p^{-1/2}$  frente a  $T$  para  $T < 321.2$  K es mejor que el correspondiente a la expresión (11).

En las figuras V-8 y V-9 se representan los valores del coeficiente piroeléctrico frente a la temperatura para los distintos campos eléctricos aplicados. Los resultados concuerdan cualitativamente con los obtenidos en la bibliografía [26] - [29] y coinciden con ellos en que la temperatura en la cual los valores de  $p$  son máximos, en nuestro caso  $T_0 = 321.77$  K, es muy superior a la obtenida en [30].

Las diferencias cuantitativas pueden atribuirse no solo a la calidad del cristal, sino también al dife-



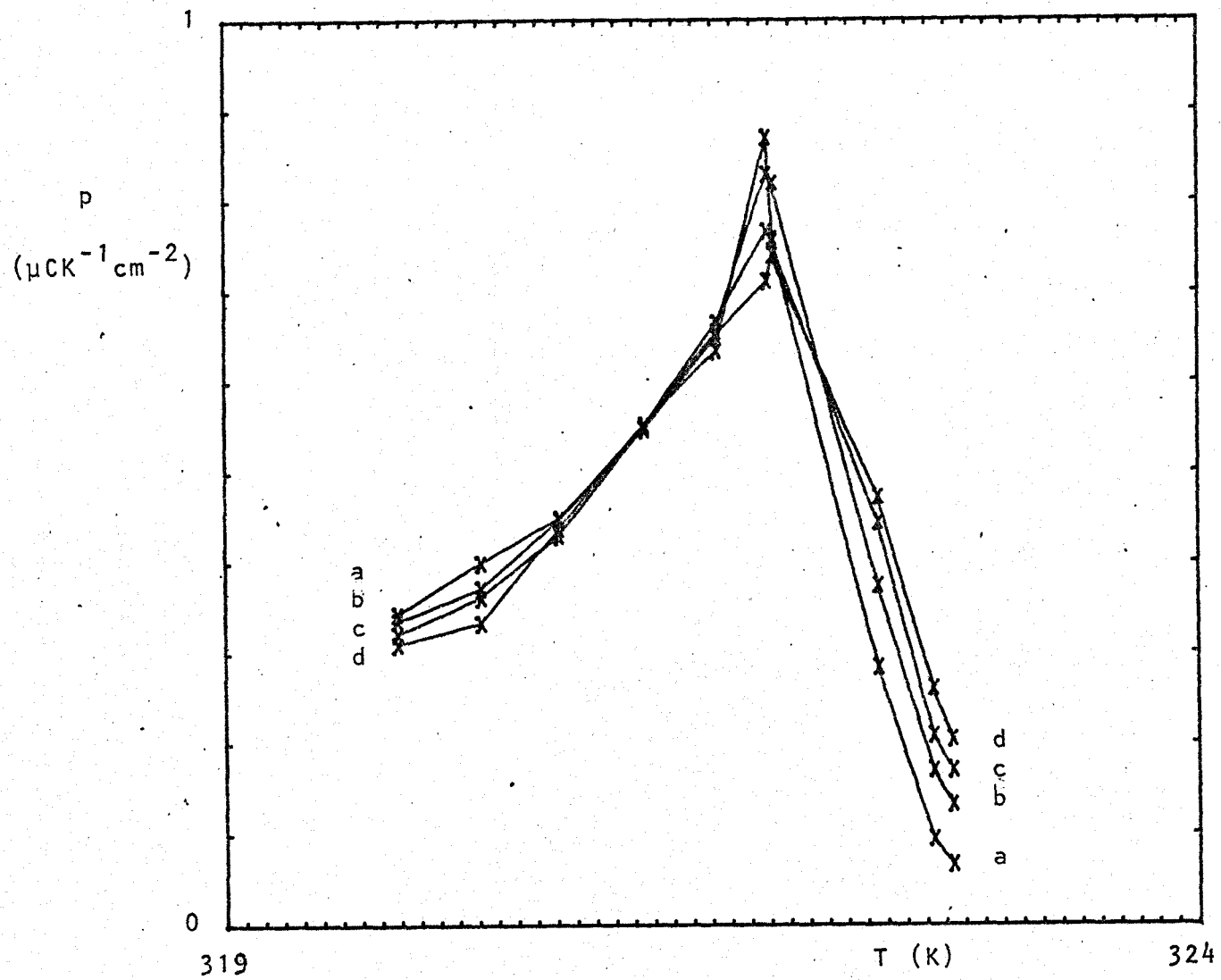
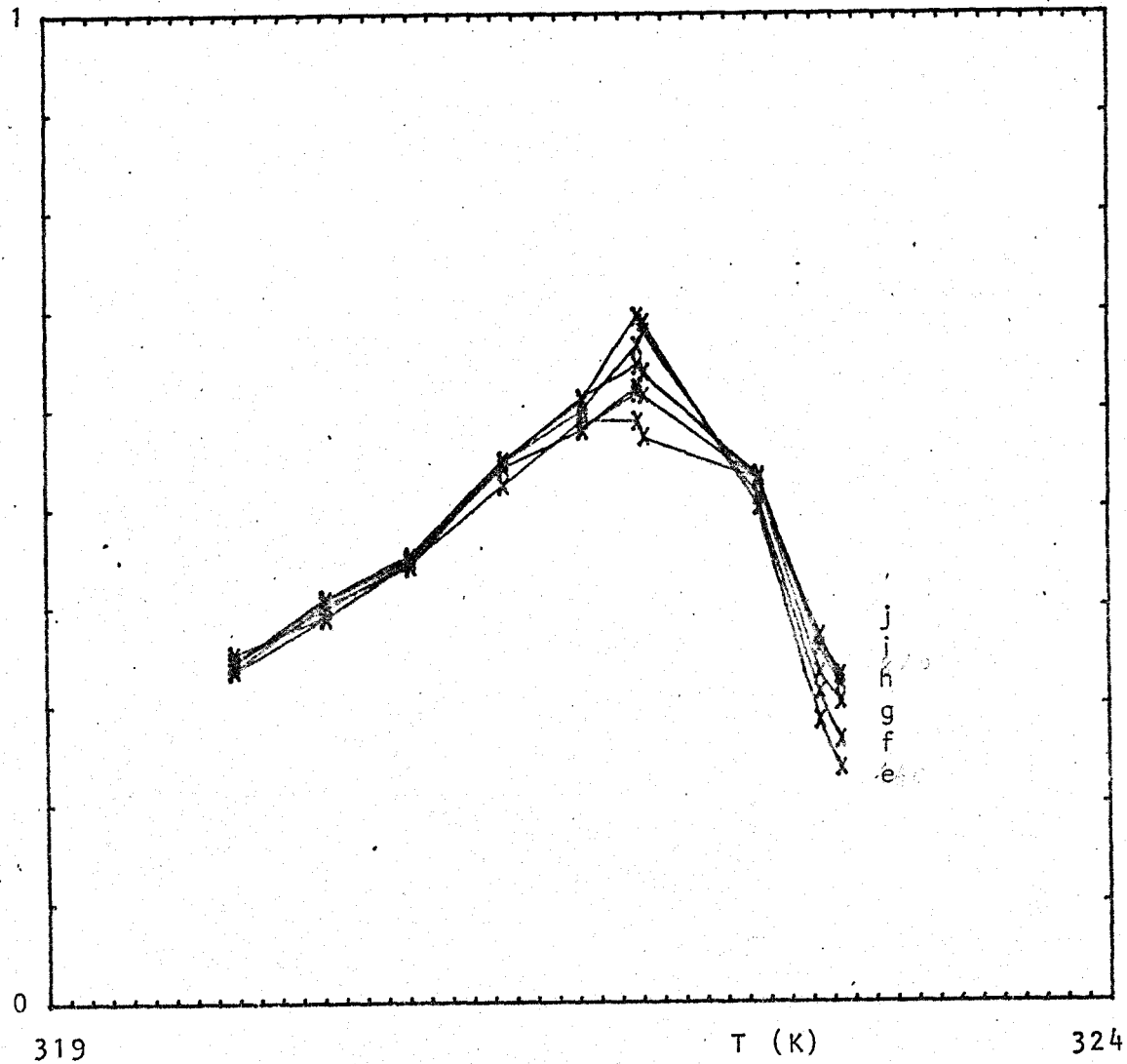


Fig. V-8. Coef. piroeléctrico del STG: a)  $E=120$ , b) 200, c) 280, d) 360 V/cm.

$\rho$   
( $\mu\text{CK}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )



319

$T$  (K)

324

Fig. V-9. Coef. piroeléctrico del STG: e)  $E=440$ , f) 520, g) 600, h) 680, i) 760, j) 840 V/cm.

rente espesor de las respectivas muestras, ya que según Malek /31/ dicho espesor influye en el valor medio de  $p$ , debido a la influencia de "surface layers".

En la región crítica, que según la fig. V-6 parece estar comprendida entre 321.2 K donde  $p$  comienza a depender del campo y 322.3 K donde interseccionan las rectas ajustadas para  $T > T_0$ , nuestros resultados muestran buena concordancia con la teoría termodinámica y con la bibliografía.

Sin embargo es necesario poner de manifiesto que en dicha región crítica, lo mismo que para campos pequeños, la aproximación (1) utilizada al determinar el coeficiente piroeléctrico en el apartado de Teoría del Método, aconseja utilizar incrementos del campo más pequeños que los aplicados, puesto que como puede observarse en las curvas  $p(E, T)$  de la fig. V-4, para temperaturas muy próximas a la crítica y campos pequeños, la curvatura es grande, lo cual aumenta el error debido a la aproximación referida.

Un estudio cuantitativo del comportamiento del coeficiente piroeléctrico en esa zona crítica obliga por tanto a mejorar el sistema de amplificación para mantener el error experimental dentro de la cota indicada anteriormente.

## CONCLUSIONES

- V-1.- Una nueva técnica cuantitativa de medida del coeficiente piroeléctrico ha sido deducida y puesta a punto. El método abre un nuevo campo en la aplicación de la calorimetría de flujo a la determinación de propiedades térmicas de materiales piroeléctricos.
- V-2.- Utilizando este nuevo método se ha medido el coeficiente piroeléctrico del STG en los alrededores de la transición ferroeléctrica, a distintas temperaturas y a diferentes campos <sup>eléctricos</sup> aplicados a cada una de ellas.
- V-3.- Los resultados han sido analizados y comparados con la teoría termodinámica. Al igual que en las medidas del calor específico, se ha puesto de manifiesto la existencia de un campo mínimo, a partir del cual se obtiene una concordancia cualitativa con dicha teoría mejor que la reflejada en la bibliografía. El análisis de los datos nos ha permitido deducir los dos primeros coeficientes del desarrollo clásico de Landau-Devonshire, siendo sus valores del orden de magnitud de los determinados mediante medidas dieléctricas.

CONCLUSIONES

### CONCLUSIONES

- 1) Se ha construido un calorímetro de flujo especialmente diseñado para el estudio de propiedades térmicas de sólidos, con posibilidad de aplicación de campos eléctricos a las muestras. El rango de temperatura de trabajo es desde  $-180^{\circ}\text{C}$  hasta  $100^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de relajación de la respuesta a un impulso térmico del calorímetro sin muestra es de 65 segundos. La sensibilidad es de 21.6 W/V.
- 2) La regulación automática de las distintas temperaturas de trabajo, así como de los distintos procesos de entrada y salida del calorímetro, permite realizar una serie de medidas en el rango de temperatura deseado a campo eléctrico constante, o bien una serie de medidas a temperatura constante para los distintos campos eléctricos programados, sin necesidad de manipulaciones externas del sistema.
- 3) Se ha encontrado experimentalmente que el tiempo de relajación del sistema a un choque térmico es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra, poniéndose de manifiesto una ligera dependencia con la resistencia térmica de ésta.

- 4) Se han resuelto las ecuaciones de conducción del calor sobre un modelo teórico del calorímetro y, a partir de la respuesta teórica a un impulso térmico y de la calibración experimental, se ha determinado dicha dependencia. Este estudio ha permitido deducir que los parámetros significativos del calorímetro son la capacidad calorífica de la placa de plata y la capacidad y resistencia térmicas de los termopares.
- 5) Realizando una medida cada dos centésimas de grado, se ha determinado el calor específico del STG para distintos campos eléctricos aplicados, en la zona de la transición ferroeléctrica. Se comparan los resultados con los de la bibliografía.
- 6) Mediante un ajuste por mínimos cuadrados a los valores experimentales, se ha obtenido una expresión genérica, válida para todas las series de experiencias, que relaciona el calor específico con la temperatura. Se deducen los valores de los distintos parámetros de dicha expresión genérica correspondientes a todos los campos aplicados.
- 7) Se comparan los resultados con los deducidos a partir de la teoría de Landau-Devonshire, poniéndose de manifiesto

to la existencia de un campo mínimo a partir del cual existe una buena concordancia entre el comportamiento experimental y el teórico.

- 8) Una nueva técnica cuantitativa de medida del coeficiente piroeléctrico ha sido deducida y puesta a punto. El método abre un nuevo campo en la aplicación de la calorimetría de flujo a la determinación de propiedades térmicas de materiales piroeléctricos.
- 9) Utilizando éste nuevo método se ha medido el coeficiente piroeléctrico del STG en los alrededores de la transición ferroeléctrica, a distintas temperaturas y a diferentes campos eléctricos aplicados a cada una de ellas.
- 10) Al igual que en las medidas del calor específico, se ha puesto de manifiesto la existencia de un campo mínimo, a partir del cual se obtiene una concordancia cualitativa con la teoría termodinámica mejor que la reflejada en la bibliografía. El análisis de los datos nos ha permitido deducir los dos primeros coeficientes del desarrollo clásico de Landau-Devonshire, siendo sus valores del orden de magnitud de los determinados mediante medidas dieléctricas.





REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. L. Tisza, Phase Transformations in Solids (R. Smoluchowski et al, editors), Wiley, New York, 1951.
2. V. Dvorak and V. Janovec. Comunicación privada. 1970
3. E. Calvet et H. Prat, Microcalorimetrie, Masson, Paris, 1956.
4. R. Bachmann et al, Rev. Sci. Instr., 43, 205, (1972)
5. V. Torra, E. Rojas y M. Zamora, An. Fisica, 67, 127 (1971)
6. J. A. Aseltine, Les methodes de transformation dans l'analyse des systemes lineaires, Dunod, 1964.
7. S. Hoshino et al, Phys. Rev., 107, 1255 (1957)
8. B.A. Strukov, Sov. Phys. Solid State, 6, 2278 (1965)
9. J. Grindlay, Physics Letters, 18, 239 (1965)
10. C. Baumberger, J. P. Durpaire and L. Godefroy, Proc. Int. Meeting on Ferroelectrics, Prague, Vol. 1, 199, 1966
11. S.A. Taraskin, B.A. Strukov and V.A. Meleshina, Sov. Phys. Solid State, 12, 1089 (1970)
12. W. Reese, L.F. May, Ferroelectrics, 4, 65 (1972)
13. A.J. Camnasio, J.A. Gonzalo, J. Phys. Soc. Jap., 39, 471 (1975)
14. P. Felix et al, Ferroelectrics, 17, 543 (1978)
15. P. G. Strelkov, E. S. Itskevich, Zh. Fkh, 28, 459 (1954)
16. J. A. Gonzalo, Phys. Rev. B1, 3125, (1970)
17. A. Mercado and J.A. Gonzalo, Phys. Rev B7, 3074 (1973)
18. J.A. Gonzalo, Phys. Rev. B9, 3149, (1974)

19. J. Stankowska, M. Krisinska, Acta Phys. Pol., A 40, 239 (1971)
20. F. Gilletta, C.R. Hebd. Sean. Acad. Sci., 264B, 400(1967)
21. B. Jannot, Rev. Phys. Appl. Fr., 6, 955 (1974)
22. S.B. Lang, Sourcebook of Pyroelectricity. Gordon and Breach Sciences Pub. London. 1974
23. E. Fatuzzo, W.J. Merz, Ferroelectricity. North Holland Pub. Co. 1967
24. S. Triebwasser, IBM J. Res and Develop., 2, 212 (1958)
25. A.G. Chynoweth, Phys. Rev., 117,5, 1235 (1960)
26. L.S. Kremenchugskii, V.B. Samoilov, Sov. Phys. Crist., 12, 6, 940 (1968)
27. M. Simony, A. Shaulov, Appl. Phys. Lett., 21, 375 (1972)
28. N.P. Hartley, P.T. Squire, E.H. Putley, Journal of Phys. E. Sci. Instr., 5, 787, (1972)
29. R.L. Byer, C.B. Roundy, Ferroelectrics, 3, 333 (1972)
30. V.A. Koptsik, N.D. Gravilova, Izv. AN SSSR ser. fiz., 29, 1959 (1965)
31. Z. Malek, J. Janta, Journal de Physique, 33, C2-233 (1972)

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

## FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS


Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes,  
el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. Saturnio RAMOS VICENTE  
titulada "Metodos Calorimetricos para la medida de  
Coefficientes Termicos de cristales sometidos  
a campos electricos. Estudio del S.T.C.  
se acordó otorgarle la calificación de sobresaliente  
"cum laude"


Sevilla, 25 de septiembre 1.980

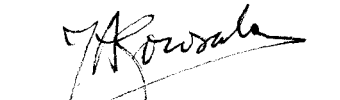
El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

  
El Presidente,

  
El Secretario,

  
El Doctorado,