

R/9090

T.S/126

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

**CALOR ESPECÍFICO BAJO
TENSIÓN MECÁNICA UNIAxIAL**

LIBS
418556

MEMORIA PRESENTADA POR
MARÍA DEL CARMEN GALLARDO CRUZ
PARA OPTAR AL GRADO
DE DOCTOR EN FÍSICA
SEVILLA, 1996



El folio 103 de 292
Sevilla, 01.02.96
Jaime del Cerro

JAIME DEL CERRO GONZÁLEZ. PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA DE LA UNIVERSISDA DE SEVILLA, Y

JUSTO JIMÉNEZ FERNÁNDEZ PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA DE LA UNIVERSISDA DE SEVILLA

CERTIFICAN: que el presente trabajo de investigación titulado "Calor específico bajo tensión mecánica uniaxial", que constituye la Memoria presentada por Doña María del Carmen Gallardo Cruz para aspirar al grado de Doctor en Física, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla.

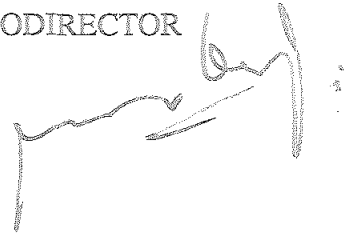
Y para que conste, expedimos y firmamos la siguiente certificación en Sevilla, a 1 de Febrero de 1996.

DIRECTOR



Fdo. Dr. D. Jaime del Cerro González

CODIRECTOR



Fdo. Dr. D. Justo Jiménez Fernández



AGRADECIMIENTOS

Durante estos años siempre he contado con la ayuda y el estímulo de aquellas personas que me rodeaban, por todo ello quiero expresarles mi más sincero agradecimiento.

Al Dr. D. Jaime del Cerro González por la proposición de este tema de investigación y por su continua ayuda, acertados consejos y su visión de futuro en la dirección a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Al Dr. D. Justo Jiménez Fernández, que ha sido la persona más cercana a mí durante estos años de aprendizaje e investigación, transmitiéndome sabiamente su formación y confiando siempre en mí.

A D. José M^a Martín Olalla, por su constante apoyo y por las colaboraciones y discusiones mantenidas durante la realización del trabajo.

A D^a Marta Mundi Sánchez-Ramade que me ayudó en los primeros y más difíciles momentos de este proyecto.

Al profesor Dr. Ekhard Salje del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Cambridge por la cesión de las muestras de titanato de estroncio y por la fructífera colaboración mantenida.

Al profesor Dr. M. Koralewski del Instituto de Física de la Universidad Adam Mickiewicz de Poznan por la cesión de las muestras de dihidrógeno fosfato de potasio deuterado y por sus sugerencias.

A los miembros del taller de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla: D. Pablo Cano, D. José Luis Benjumea y D. Enrique Rodríguez por el mecanizado de las distintas partes del sistema experimental.

A los técnicos especialistas del Departamento de Física de la Materia Condensada, en especial a D^a M^a del Carmen Pedrote y D^a M^a Montemayor Olivares por su ayuda siempre eficiente.

A todos mis compañeros del Departamento de Física de la Materia Condensada y, en especial, a mi compañero del Grupo de Investigación Dr. D. Saturio Ramos Vicente. A todos ellos, por su convivencia diaria, continuo estímulo y amistad.

A mi marido, D. Manuel Delgado Restituto por haberme apoyado y escuchado siempre, haber sufrido las ausencias con comprensión y haber confiado siempre en mi trabajo.

A mi madre, mis hermanos y a toda mi familia, con los que siempre pude contar.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL , MÉTODO DE MEDIDA Y CALIBRACIONES	19
2.1 Dispositivo experimental	20
2.1.1 Calorímetro	21
2.1.1.1 Sensores de medida	21
2.1.1.2 Sistema para la aplicación de campo eléctrico	22
2.1.1.3 Sistema para la aplicación de la tensión uniaxial	22
2.1.1.4 Bloque calorimétrico	23
2.1.1.5 Conexiones eléctricas	24
2.1.2 Sistema de termostatación	25
2.1.3 Sistema de presurización	26
2.1.3.1 Dispositivo de llaves y su función	26
2.1.3.2 Transductor de presión	27
2.1.4 Sistema de medida	28
2.1.4.1 Bloque de excitación	28
2.1.4.2 Bloque de respuesta	28
2.1.4.3 Bloque de automatización	29
2.2 Método de medida	30
2.2.1 Calorimetría de flujo. Diferencias respecto a la teoría anterior	30
2.3 Secuencia de trabajo	33
2.4 Calibraciones	35
2.4.1 Calibración del dispositivo para aplicar tensión	35
2.4.1.1 Calibración $F(\Delta P_{\text{int-ext}})$ en el fuelle	35
2.4.1.2 Calibración $\Delta P(V)$ del transductor	36
2.4.2 Calibración de los parámetros A_0 y β .	39

3.	ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE PRIMER ORDEN DEL CRISTAL DKDP	43
3.1	Medidas experimentales sin tensión uniaxial	44
3.1.1	Descripción del cristal	44
3.1.2	Calor específico y flujo de calor, enfriando y sin tensión uniaxial	45
3.1.3	Calor específico y flujo de calor, calentando y sin tensión uniaxial	59
3.1.4	Flujo de calor enfriando y sin tensión uniaxial. Calor latente	65
3.1.5	Flujo de calor calentando y sin tensión uniaxial. Calor latente	68
3.2	Medidas experimentales con tensión uniaxial aplicada	71
3.2.1	Calor específico y flujo de calor, enfriando con tensión uniaxial	71
3.2.2	Calor específico y flujo de calor, calentando con tensión uniaxial	75
4.	ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE SEGUNDO ORDEN DEL CRISTAL SrTiO_3 SOMETIDO A TENSIÓN UNIAXIAL	78
4.1	Medidas experimentales	79
4.1.1	Descripción del cristal	79
4.1.2	Calor específico enfriando sin tensión	80
4.1.3	Calor específico calentando y sin tensión	86
4.1.4	Calor específico con tensión uniaxial aplicada	88
4.2	Cálculo del exponente crítico del parámetro de orden	95
5.	APÉNDICE	102
5.1	Calor que atraviesa el contorno de un sólido entre dos estados estacionarios	103
6.	CONCLUSIONES	106
7.	REFERENCIAS	111
	INDICE DE FIGURAS	115

1. INTRODUCCIÓN



Las propiedades físicas de los materiales pueden alterarse con la aplicación de campos externos; estos campos, ya sean magnéticos, eléctricos o de tensiones dan lugar a un cambio de energía en el material. Las sustancias, en general, se encuentran clasificadas según la importancia en su comportamiento de alguno de estos parámetros. En los cristales denominados ferromagnéticos, ferroeléctricos y ferroelásticos la energía magnética, eléctrica y elástica, respectivamente, juega el papel fundamental y su comportamiento y estudio es fenomenológica y metodológicamente análogo.

Desde el descubrimiento de los fenómenos ferromagnético y ferroeléctrico se ha llevado a cabo numerosas investigaciones y los materiales con estas propiedades han servido para muchas aplicaciones. Un material ferroeléctrico presenta un momento eléctrico dipolar incluso en ausencia de campo eléctrico exterior. Lo más significativo del estado ferroeléctrico es el llamado ciclo de histéresis, que presenta una dependencia típica de la polarización con el campo eléctrico exterior. La ferroelectricidad desaparece normalmente cuando se sobrepasa una cierta temperatura, llamada temperatura de transición, por encima de la cual se dice que el cristal está en estado paraeléctrico. Conocer con detalle las propiedades de estos materiales y el tipo de estructura que soporta este comportamiento, sigue siendo aún el objetivo de multitud de investigaciones, como son: el estudio de las estructuras de dominio, su formación, movimiento, estabilidad, ect., el análisis de las relaciones de dispersión de fonones a baja frecuencia a lo largo de direcciones cristalográficas diferentes y el comportamiento de magnitudes macroscópicas como constante dieléctrica, susceptibilidad, coeficiente piroeléctrico, calor específico, ect.

El conocimiento de la ferroelasticidad es más reciente. Un material ferroelástico presenta, por definición, histéresis elástica, esto es, entre la tensión exterior aplicada y la deformación hay una dependencia típica igual a la obtenida entre la polarización y el campo eléctrico en el caso ferroeléctrico. Salje y Hoppman (1976)¹ obtuvieron este ciclo de histéresis para el cristal fosfato de plomo $Pb_3(PO_4)_2$. Aplicaron tensión uniaxial sobre este cristal y con un interferómetro óptico midieron el ángulo de deformación, proporcional a la deformación espontánea. Simultáneamente, observaron la microestructura del cristal, y pusieron de manifiesto que este comportamiento era debido a la estructura de *twin* (dominios gemelos) característica de estos materiales, figura 1. Siguiendo con la analogía ferroeléctrica, en este ciclo de histéresis se definen las magnitudes: tensión crítica y tensión coercitiva, como la tensión necesaria para

destruir la estructura de dominio y la tensión que anula la deformación espontánea, respectivamente.

Para que un material presente ferroelasticidad se deberá verificar: que la transición entre las fases paraelástica y ferroelástica produzca una distorsión en la red, la cual ponga en juego una energía elástica, y que esta distorsión pueda ser reorientada por una tensión externa. Es importante distinguir entre estos dos hechos, porque no conducen necesariamente al mismo proceso físico ².

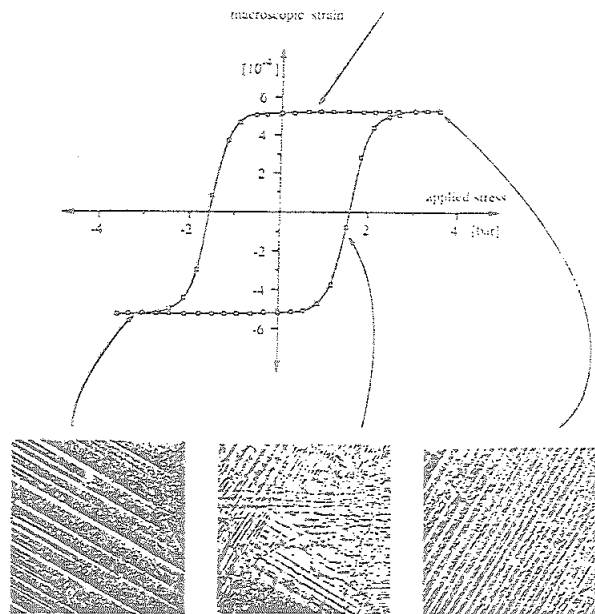


FIGURA 1. Ciclo de Histéresis experimental y estructura del cristal $Pb_3(PO_4)_2$

Hay cristales que poseen deformación espontánea macroscópica, pero cualquier intento de modificar la estructura de dominio lleva a la destrucción de la muestra. Estos materiales, aún presentando propiedades físicas y estructurales análogas a las de los ferroelásticos, no lo son en sentido estricto; se les suele llamar *ferroelásticos duros*. En otros materiales, no tienen lugar los mecanismos de reorientación, debido a que el tamaño del cristal es demasiado pequeño para formar estructura de dominio; son los llamados *nanocristales*, porque su tamaño típico se mide en unidades de nanómetros, siendo la unidad de un ferroelástico normal del orden de micrómetros o mayor. A todos aquellos cristales que presentan propiedades físicas para ser ferroelásticos, pero con los que no se han obtenido ciclos de histéresis, se les llama *ferroelásticos en potencia*.

Hemos indicado que una transición se considera ferroelástica si el mecanismo de cambio de fase altera la estructura del cristal, creando una deformación espontánea. El experimento más usado para determinar la deformación espontánea es a partir de la evolución con la temperatura de los parámetros de la red mediante las

técnicas de difracción de Rayos X ². Para evaluar la deformación hay que extrapolar los parámetros de la red de la fase de alta simetría a la fase de baja simetría. Esta extrapolación es necesaria para eliminar la parte debida a la expansión térmica de los parámetros, que no está relacionada con la transición de fase estructural y que por tanto no contribuye al exceso de deformación espontánea. Este cálculo conlleva siempre una suposición por lo que puede generar errores sistemáticos en el cálculo de la deformación espontánea.

Debido a que la transición se produce entre dos fases con diferente simetría, y con todos los elementos de simetría de la fase de más baja simetría presentes en la fase de alta simetría, se puede encuadrar el estudio dentro de la teoría de Landau, al igual que los ferroeléctricos. Así aparece una nueva variable, el parámetro de orden, necesaria para especificar completamente el estado termodinámico.

En el caso ferroeléctrico o ferroelástico propio la relación entre la magnitud termodinámica parámetro de orden, Q , y la magnitud macroscópica polarización, P_s , o deformación espontánea, e_s , es simple, ya que se identifican unívocamente. Sin embargo en el caso general no existe una identificación análoga entre Q y e_s sino que aparece toda una teoría de acoplamiento entre ambas magnitudes desarrollada por Salje ². La teoría está basada en el hecho de que estando el cristal en un estado termodinámico de equilibrio, ninguna variable puede cambiar sin pérdida de energía. Para analizar dicho estado, la entalpía libre de Gibbs de un cristal con interacción entre Q y e_s , se formula en tres partes:

1) El potencial de Landau del parámetro de orden Q denominado $L(Q)$.

2) La energía elástica que proviene de la relajación de la celda unidad, que puede describirse mediante la deformación espontánea y las constantes elásticas de la fase paraelástica.

3) La energía de interacción entre el parámetro de orden y la deformación espontánea.

Así, la entalpía libre de Gibbs se escribe como sigue:

$$G(Q, e) = L(Q) + \frac{1}{2} \sum_{ik} C_{ik} e_i e_k + \sum_{mn} \zeta_{imn} e_i^m Q^n,$$

donde el último término representa el acoplamiento de orden n para el parámetro de orden y en orden m para la deformación espontánea ($n, m > 0$) (ζ_{imn} son las constantes de acoplamiento entre Q^n y e_i^m)

El acoplamiento está sujeto a las condiciones de simetría, y por tanto no se puede introducir arbitrariamente. El caso más simple es el llamado acoplamiento bilineal, Qe_i (ferroelástico propio). En el caso en el que las propiedades de simetría de Q y e_i sean diferentes, el acoplamiento bilineal no puede darse, y tendremos entonces acoplamiento bicuadrático $Q^2e_i^2$, que siempre puede darse. También son comunes otros acoplamientos, como el lineal-cuadrático, Q^2e_i , que como veremos es el más adecuado en el cristal titanato de estroncio³, y el lineal cúbico Q^3e_i .

Por otra parte, debe incluirse en la expresión de la energía la posible creación de deformaciones mediante fuerzas externas. Estas fuerzas pueden ser: tensión uniaxial externa σ , campo eléctrico E y campo magnético, B . De manera que la deformación total debe expresarse como:

$$e_i = (e_s)_i + \sum s_{ik} \sigma_k + \sum d_{ik} E_k + \sum q_{ik} B$$

donde los coeficientes son las componentes del tensor elástico, s_{ik} , del tensor piezoeléctrico, d_{ik} , y del tensor piezomagnético, q_{ik} . Cada uno de los parámetros $(e_s)_i$, s_{ik} , d_{ik} y q_{ik} pueden acoplarse con el parámetro de orden en el mismo sentido discutido anteriormente en el caso de la deformación espontánea. Los que se acoplen participaran de la estructura de dominio, los que no permanecerán homogéneos.

Con aquellos términos distintos de cero que se obtengan de la diferencia de entalpía libre entre las fases para y ferro, es posible hacer una nueva clasificación de estos cristales: ferroelástico puro ($\Delta e_s \neq 0$), ferrobilástico ($\Delta s_{ik} \neq 0$), ferroelastoeléctrico ($\Delta d_{ik} \neq 0$), ferromagnetoelástico ($\Delta q_{ik} \neq 0$), donde Δ representa la diferencia entre ambas fases.

Además los campos externos pueden afectar también a la estructura de dominio y al mecanismo de formación de dichos dominios, como veremos que ocurre en la transición de fase del cristal titanato de estroncio.

En este formalismo teórico, es necesario la medida experimental de magnitudes macroscópicas relacionadas con los coeficientes del desarrollo de la entalpía libre. El calor específico, derivada segunda de la entalpía libre respecto a la temperatura, y su comportamiento crítico en los alrededores de la temperatura de transición proporciona información del proceso de cambio de fase, así como de la influencia de campos externos aplicados.

Además, el exceso de entropía respecto de la fase simétrica puede calcularse a partir de la integración del exceso de calor específico en un amplio rango de temperatura.

$$\Delta S(T) = - \int_T^{T_c} \frac{\Delta c}{T} dT \quad [1]$$

Consideremos un potencial de Landau del tipo 2-4-6 en el que todas las constantes son independientes de la temperatura:

$$L(Q, T) = \frac{1}{2}A(T - T_c)Q^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{6}CQ^6 \quad [2]$$

El exceso de entropía viene determinado por la derivada respecto a la temperatura de $L(Q, T)$:

$$\Delta S = - \frac{\partial L}{\partial T} = - \frac{A}{2}Q^2, \quad [3]$$

es decir, la evolución con la temperatura del exceso de entropía lleva a una cuantificación a escala macroscópica del comportamiento del parámetro de orden, obteniendo así información acerca del exponente crítico de dicho parámetro de orden, fundamental en el análisis de la transición.

Además, si existen varias contribuciones del parámetro de orden al potencial de Landau, el exceso de entropía es sensible a todas estas contribuciones proporcionando una información completa sobre el comportamiento de Q en la transición. Así, la información que se obtiene del parámetro de orden, vía entropía, es claramente distinta de la que se obtendría a partir de la medida de otras magnitudes (como la birrefringencia, la deformación espontánea, la polarización o las diferentes susceptibilidades) que sólo son sensibles al parámetro de orden específico con el que se relacionan, proporcionando entonces una información parcial de la transición.

Desde su adaptación por Baloga y Garland (1977) ⁴, la calorimetría a.c. ha sido la más usada para las medidas de calor específico bajo presión hidrostática. En el estudio de materiales ferroelásticos, la presión hidrostática no juega un papel tan importante como la tensión uniaxial. En primer lugar hemos visto que aparecen tensores de segundo orden en las ecuaciones de la energía y por otro lado veremos más adelante que los ejes de rotación durante el cambio de fase pueden no permanecer fijos, sino que pueden saltar entre direcciones cristalográficas equivalentes ⁵, la presión hidrostática no afecta a dichos saltos, sin embargo la tensión uniaxial puede impedirlos, variando así el mecanismo de transición.

En este trabajo se ha diseñado y construido un sistema experimental capaz de medir, fundamentalmente, calor específico con tensión uniaxial y campo eléctrico aplicados.

Se ha usado la calorimetría de conducción ⁶ (o microcalorimetría) en las medidas experimentales de calor específico. La técnica de calorimetría de conducción está basada en la medida del flujo de calor. La muestra se coloca entre dos fluxímetros idénticos formados por una gran cantidad de termopares ⁷⁻⁸. Este método de medida se ha aplicado con mucho éxito en la medida simultánea de propiedades térmicas de sólidos ferroeléctricos bajo campo eléctrico aplicado ⁹. Con esta técnica es posible medir calor específico, conductividad térmica, coeficiente piroeléctrico y deducir el comportamiento de otras magnitudes como la difusividad térmica y el coeficiente electrocalórico. También permite la medida simultánea del calor específico y del flujo de calor que pasa a través de los fluxímetros, por lo que es muy adecuado en el estudio de muestras bajo condiciones disipativas ¹⁰, así como en el estudio del comportamiento del calor específico a temperaturas próximas a una transición de fase de primer orden. En estas transiciones de fase la muestra desarrolla un calor latente durante el cambio de fase; en este dispositivo es posible, además de medir el calor latente, obtener los valores de calor específico exentos de la influencia de dicho calor. Además la medida de calor específico se realiza a velocidades extremadamente pequeñas por lo que también es muy adecuado en el estudio de procesos de relajación.

Los experimentos con tensión uniaxial aplicada son difíciles de llevar a cabo ya que el sistema que aplica la tensión perturba la conducción del calor en la muestra, produciendo pérdidas de calor incontroladas. Por esta razón hay muy pocas medidas con tensión uniaxial y en las que conocemos, la tensión uniaxial no puede evaluarse cuantitativamente ¹¹. Después de analizado este problema hemos llegado a la conclusión de que la solución es construir el sistema experimental de forma que el propio sensor de medida de flujo de calor se use directamente para aplicar la tensión sobre el cristal. Esto requiere una determinada geometría en el dispositivo experimental y una características especiales de los medidores de flujo de calor que les permita soportar las tensiones que se van a aplicar en la experiencia.

Para probar el nuevo sistema experimental, y estudiar la influencia de la tensión uniaxial en materiales ferroelásticos, hemos elegido dos cristales muy conocidos que son completamente diferentes entre sí, tanto en su estructura como el orden de la transición son el dihidrógeno fosfato de potasio deuterado (DKDP) y el titanato de estroncio (SrTiO_3).

Cristal DKDP

Hay muchos cristales que presentan propiedades ferroeléctricas con la estructura base del cristal KH_2PO_4 (KDP) ²⁵. Sus propiedades se han estudiado ampliamente y han suscitado mucho interés en las últimas décadas. Pueden crearse fácilmente grandes cristales a partir de soluciones de agua y en general tienen alta calidad óptica por lo que se hacen de interés desde un punto de vista experimental.

Por otra parte, tienen gran importancia desde un punto de vista teórico ya que poseen una transición de fase estructural orden-desorden en la que los enlaces de hidrógeno juegan el papel fundamental. Aunque la transición está acompañada por una distorsión de la red de tetragonal a ortorrómbica que cambia las posiciones de los iones potasio y del grupo fosfato como para observar polarización espontánea, una característica clave de la transición es el sistema de enlace de los hidrógenos. Los hidrógenos pueden tomar dos posiciones en un potencial de doble mínimo, asociado al grupo fosfato ¹²⁻¹³. En la fase paraeléctrica no hay preferencia entre estas dos posiciones, pero en la ferroeléctrica el sistema presenta orden de largo alcance con respecto a cual de las dos posiciones está ocupada. Hay una conexión entre la distorsión de la red, la polarización espontánea y el orden presentado por el sistema de enlaces de hidrógeno y esta es la razón por la que la transición puede ser discutida sólo en términos de dicho sistema de enlaces. El papel importante que juegan los hidrógenos en la transición de fase del KDP, se pone de manifiesto, además de en los estudios de difracción de neutrones, en el cambio tan importante de la temperatura de transición cuando es deuterado (aproximadamente 100 K) ¹⁴. Este importante efecto de cambio de isótopo se toma como prueba de que el cambio de estado del hidrógeno entre los dos mínimos (tunneling) es un factor importante en la transición. En el compuesto deuterado la temperatura de transición es mayor, debido a que la probabilidad de tunneling del deuterio es mucho menor ¹⁵.

El KDP presenta una transición de fase casi de primer orden en el sentido de que, a presión normal, el calor latente es muy pequeño, alcanzándose un punto tricrítico a una presión cercana a 2 Kbar. El efecto de la deuteración hace que se acentúe el carácter de primer orden de la transición. El cristal KD_2PO_4 (DKDP) (KH_2PO_4 100% deuterado) presenta una transición de fase de primer orden entre una fase paraeléctrica, grupo espacial $\bar{1}42d$ y una ortorrómbica ferroelástica y ferroeléctrica ($\text{mm}2$) alrededor de la temperatura de 219,5 K ¹⁶. Hay trabajos publicados en los que se relaciona la temperatura de transición con el grado de deuteración ¹⁷.

La polarización considerada como el parámetro de orden, la deformación espontánea e_{xy} debida al comportamiento piezoeléctrico ¹⁶ del DKDP y la birrefringencia Δn_{xy} (cuando la luz se propaga a lo largo del eje ferroeléctrico c), son elementos de un tensor de segundo orden. P_z , e_{xy} y Δn_{xy} son proporcionales unos a otros, esta propiedad permite usar un campo de tensiones externas σ_{xy} o un campo eléctrico E_z para inducir modificaciones en e_{xy} y P_z .

En numerosos trabajos anteriores se ha estudiado estos fenómenos intentando analizar esta transición de fase: Difracción de neutrones (Nelmes 1985) ¹⁸; Rayos X (Andrews 1986) ¹⁹; medidas de polarización (Sidnenko 1973) ²⁰; Calor específico (Bantle) ²¹, (Strukov) ²², (Reese) ^{14- 15}; propiedades eléctricas y electrocalóricas (Reese) ¹⁵, ect...

Recientemente Bornarel ¹⁶ ha llevado a cabo estudios muy interesantes, en los que pone de manifiesto que el DKDP es uno de los cristales en los cuales entran en competición las energías electrostática y elástica. Sin campo eléctrico aplicado el frente de fases es un plano perpendicular al eje c correspondiéndose con el mínimo de la energía elástica: esto significa que la energía elástica juega el papel más importante. Con un campo eléctrico aplicado la energía electrostática se vuelve preponderante y el frente de fase es paralelo a eje c . La teoría de Katchuryan explica este fenómeno ²³.

El objetivo de este trabajo es el análisis de la transición de fase de primer orden del cristal KD_2PO_4 a partir de las medidas de calor específico y del calor latente de transición. Este estudio es de interés por diversas razones:

Al ser la transición de fase de primer orden, durante el cambio de fase se desarrolla un calor de transición: calor latente. Si este calor se incluye en el proceso de medida se obtendrá valores muy altos de calor específico que no corresponden a valores verdaderos en las proximidades del cambio de fase. Además, cuando la transición se realiza en equilibrio de coexistencia de fases, el calor suministrado para llevar a cabo la mediada de c se emplea en parte para cambiar la fracción de ambas fases; produciendo un incremento de temperatura inferior al que correspondería si el sistema fuese monofásico. En consecuencia, la medida de c nos da un valor mucho mayor que el real. No hay medidas anteriores de calor específico que se hayan llevado a cabo con un sistema experimental capaz de dar un criterio decisivo que discrimine los datos erróneos de los reales en la medida del calor específico. Hay estudios anteriores ^{21- 22} en los que aparece un doble máximo atribuido a que la muestra estaba formada por diferentes cristales que podían tener distinto grado de deuteración, dando como resultado dos temperaturas de transición. En otro estudio del calor específico de este cristal ¹⁵ se obtiene una zona en la que la temperatura, debiendo disminuir, lo que hacía

era aumentar, mientras los valores del calor específico eran extraordinariamente altos. Analizaremos en este trabajo como dichos valores son datos erróneos producidos por el calor de transición. Nuestro sistema experimental es capaz de discriminar dichos valores de los propios de calor específico.

Por estas mismas razones, en los trabajos anteriores ^{15- 21- 22} no hay un acuerdo unánime en el incremento de entropía total durante el cambio de fases, como tampoco lo hay en la forma de la curva de calor específico para $T < T_c$. Reese ¹⁴ se decide por la divergencia logarítmica, aunque no descarta la exponencial.

Además, en nuestro sistema experimental es posible estudiar la evolución de la temperatura de la muestra, lo que pondrá de manifiesto la dinámica con la que se lleva a cabo la transición. Veremos que el proceso de cambio de fase, en condiciones cuasiestacionarias de variación de temperatura del sistema, se realiza en equilibrio de coexistencia de fases cuando el cristal pasa de la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica. En cambio, el paso de ferro a paraeléctrica pasa por un estado metaestable sobrecalentado.

Debido a la competición entre la energía elástica y eléctrica, es de prever que el calor específico pueda verse afectado por la aplicación de una tensión mecánica uniaxial según el eje ferroelástico o de un campo eléctrico en el eje ferroeléctrico. El orden de magnitud de dicha tensión uniaxial mínima que se debe aplicar para que dichos efectos sean notables no está aún definido ya que no existen trabajos experimentales publicados aunque en un trabajo teórico ²⁴ se preve grandes cambios en el calor específico cuando se aplica una tensión del orden de 6 Kbar. Sin embargo, esta tensión no puede aplicarse actualmente en nuestro dispositivo experimental; aun así, es fundamental que en el estudio que vamos a hacer la tensión uniaxial está bien controlada. Por esta razón en principio no había razones para estimar si el calor específico de este cristal sería sensible a una tensión mecánica pequeña. No obstante hemos elegido este cristal ya que al ser la transición de fase de primer orden entran en juego distintas magnitudes medibles experimentalmente que serán muy útiles para probar el nuevo sistema experimental.

Las medidas experimentales llevadas a cabo son: el calor específico medido simultáneamente con el calor de transición enfriando y calentando a velocidad constante, sin tensión uniaxial aplicada y con una tensión de 4 kg/cm^2 y la medida sólo del calor de transición llevada a cabo enfriando y calentando sin tensión uniaxial aplicada. Con los datos experimentales anteriores calculamos la evolución de la temperatura del cristal durante el cambio de fase en cada caso. Comprobaremos también si la teoría de campo medio es válida en la transición de fase de este cristal.

CRISTAL SrTiO_3

El cristal titanato de estroncio pertenece al importante grupo de ferroeléctricos y ferroelásticos conocido como perovskita. Una estructura perovskita perfecta tiene como fórmula general ABO_3 , donde A es un metal monovalente o divalente y B es uno tetra- o pentavalente. En la fase simétrica la estructura es cúbica con los átomos A en los vértices del cubo, el átomo B en el centro del cubo y los oxígenos ocupando el centro de las caras. Esta estructura también puede ser considerada como un conjunto de grupos octaédricos BO_6 , dispuestos en una red cúbica y unidos por átomos de oxígeno compartidos, con los átomos A ocupando los huecos entre ellos ²⁵. La simplicidad de la estructura tiene una gran importancia pues dio la oportunidad de estudiar por primera vez los principios de la ferroelectricidad a partir de un modelo simple de transición de fase altamente simétrico.

El titanato de estroncio es uno de los materiales típicos que experimenta una transición de fase estructural, a aproximadamente 105 K, con un modelo geométrico de transformación relativamente simple. La transición de fase está esencialmente relacionada con la rotación del grupo octaédrico TiO_6 respecto de la subred cúbica formada por Sr y O, se considera como parámetro de orden el ángulo de rotación φ (figura 2). Los trabajos de difracción de rayos X llevados a cabo por Sato et al. (1985) ³ ponen de manifiesto que el grupo octaédrico no rota como un cuerpo rígido sino que cambia su forma durante la rotación ²⁶, se produce una contracción de los parámetros de la red a y b con un aumento de c cuando disminuye la temperatura (figura 3), por lo que el cambio de fase se produce desde una red cúbica a una tetragonal, entre los grupos puntuales $m\bar{3}m \Rightarrow 4/mmm$ (grupo espacial $I4/mcm$). Las transiciones cuya base es la rotación del grupo octaédrico son las más comunes en las estructuras tipo perovskita y hay muchos trabajos publicados dedicados a su análisis ²⁷.

La determinación del ángulo a partir de los parámetros de la red requiere el conocimiento de cualquier distorsión del grupo octaédrico. En primera aproximación, la deformación espontánea, e_s , producida por la distorsión de la red, es proporcional al cuadrado del ángulo girado, φ ($e_s \propto \varphi^2$) ³. Como el ángulo de rotación, φ , es el parámetro de orden, el acoplamiento es de tipo lineal-bicuadrático ($\lambda e_s Q^2$).

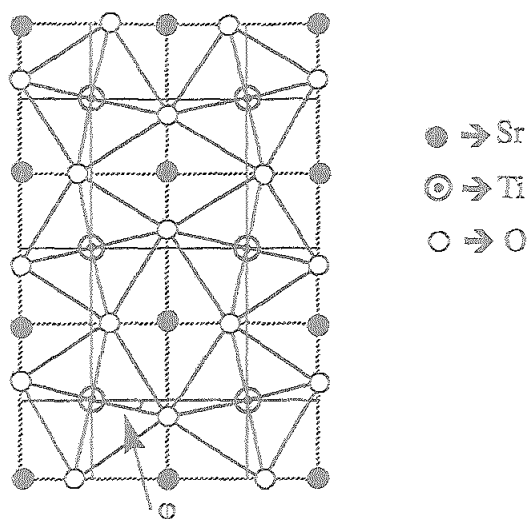


FIGURA 2. Parámetro de orden definido como el ángulo de rotación del grupo TiO_6 .

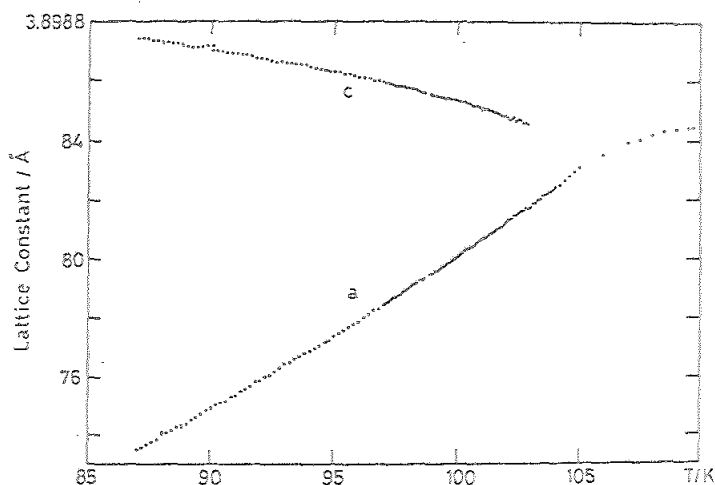


FIGURA 3. Parámetros de la red en función de la temperatura y deformación espontánea en el cristal $SrTiO_3$, obtenido mediante técnicas de rayos X (Sato 1985).

Muchas de las experiencias llevadas a cabo en el estudio de esta transición de fase, tienen como objetivo el análisis de la evolución con la temperatura del parámetro de orden Q , el cual permite describir el estado termodinámico del sistema y de su exponente crítico β ($Q \propto (T - T_c)^\beta$), que ofrece la posibilidad de conocer el tipo de comportamiento que sigue esta transición. Una de las técnicas más comunes es la difracción de Rayos X, con la cual se pueden conocer los parámetros de la red y por tanto deducir la deformación espontánea, en este campo los trabajos de Sato et al. son muy significativos³. Otra magnitud medible relacionada con el ángulo de rotación, dentro de la teoría de Landau, es la frecuencia con la cual el grupo octaédrico vibra

alrededor de su posición de equilibrio. Siguiendo este método Steigmeier et al.²⁸ consiguieron resultados congruentes análogos a los obtenidos por otros métodos. En los estudios de resonancia magnética realizados por Müller²⁷, la magnitud medible es el desplazamiento de O, que es proporcional al ángulo de rotación, y éste, a su vez, al parámetro de orden.

En todos estos trabajos se ha investigado, las posibles desviaciones del comportamiento del parámetro de orden Q respecto de lo predicho por la teoría de campo medio, aunque no existe un acuerdo unánime entre los valores numéricos de β derivados de las observaciones experimentales. Los resultados más relevantes, usando estos métodos experimentales, dan un rango para β , a temperaturas próximas a T_c , desde 0,33 a 0,42³⁻²⁷⁻²⁸⁻²⁹. Alguna de estas diferencias han sido discutidas previamente y se han justificado en base a las variaciones de densidad de defectos en las distintas muestras de SrTiO₃. Independientemente de que tales variaciones pudiesen realmente ocurrir, hay más errores sistemáticos en el análisis de los datos, por ejemplo: ignorar el incremento de volumen producido por la expansión de los parámetros de la red, puede generar errores mayores³. De cualquier manera, aunque dichos errores existan, el valor experimental de β no está lejos del valor teórico obtenido por el modelo isotrópico de Heisenberg de tres dimensiones³⁰ que da un valor $\beta=0,37$. A temperaturas alejadas del punto de transición, por debajo de $T/T_c=0,9$, Müller y Berlinger²⁷ obtuvieron que el exponente crítico era 0,5 como corresponde a la teoría clásica de Landau.

El análisis de estos resultados ha llevado a la siguiente descripción teórica del mecanismo de cambio de fase en el cristal SrTiO₃:

Al ser la fase de alta simetría cúbica, la rotación del grupo octaédrico durante el cambio de fase, puede llevarse a cabo alrededor de cualquiera de los tres ejes cristalográficos equivalentes entre sí. Por esta razón, en una muestra libre de tensiones, existen tres dominios ferroelásticos posibles, según que el grupo octaédrico halla girado alrededor de X, Y o Z. Si el eje de rotación de ϕ , y por lo tanto las componentes del parámetro de orden relacionada con él $Q = (Q_x, Q_y, Q_z)$, estuvieran fijas en el espacio, podríamos esperar que ocurriera una simple transición de fase impropia. Tal transición de fase normalmente sigue la teoría de campo medio, con un exponente crítico del parámetro de orden de 0,5. Sin embargo a temperaturas más próximas al punto de transición, existen reorientaciones de los ejes de rotación entre ejes cristalográficos equivalentes que se corresponden con el movimiento de las paredes de dominios; a estas temperaturas el ángulo girado es aún pequeño y la flexibilidad de las paredes de los dominios lo permite. En este esquema el sistema tiene tres dimensiones y se corresponde con el modelo isotrópico de Heisenberg. A temperaturas suficientemente

bajas, donde se ha encontrado el comportamiento de campo medio, el ángulo girado es mayor y la pared de dominio puede considerarse rígida siendo poco probable que ocurran estas reorientaciones, recuperándose la teoría de Landau.

Cabe hacer notar que la desviación de la teoría de campo medio en esta discusión, no resulta de un intervalo extendido de Ginzburg, y solamente proviene del paso de un mecanismo de transición con un eje de rotación fijo ⁵ a uno en el cual el eje de rotación puede saltar entre las orientaciones cristalográficas equivalentes.

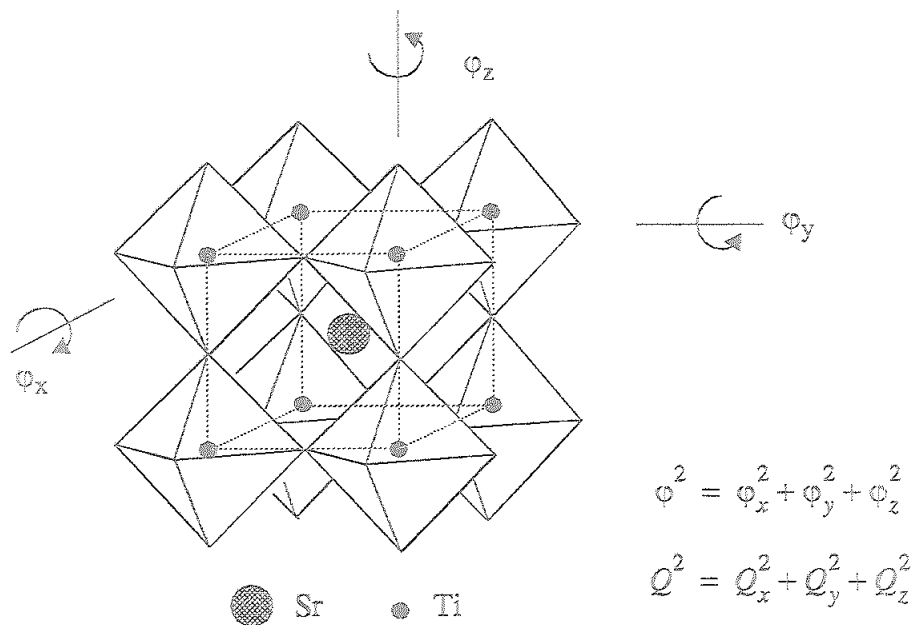


FIGURA 4. Esquema de las posibles rotaciones del grupo octaédrico.

Según esta descripción física podemos predecir lo siguiente: dada la distorsión de la red, si aplicamos una tensión suficiente en una dirección cristalográfica, se forzaría a que el eje tetragonal, c, (eje de giro) tendiera a colocarse en una dirección perpendicular al eje donde se aplica la tensión, es decir se impide la rotación alrededor del eje donde se aplica la tensión uniaxial. Esto es, al aplicar una pequeña tensión uniaxial, aparecen direcciones privilegiadas por lo que se impiden los saltos entre direcciones equivalentes. Si la tensión es biaxial o tiene componentes en dos ejes, la rotación solo puede llevarse a cabo alrededor de un eje. El parámetro de orden tendría entonces sólo una componente significativa, por ejemplo Q_z , mientras $Q_x=Q_y=0$. Entonces podríamos esperar que Q_z mostrara comportamiento de campo medio. Si hubiera desviaciones de $\beta=0,5$, a temperaturas suficientemente próximas a T_c , entonces podrían ser atribuidas a verdaderos intervalos de Ginzburg.

Por otro lado, el calor específico del cristal SrTiO_3 también ha sido objeto de numerosos estudios. Sin embargo, la variación de calor específico durante el cambio de fase es muy pequeña y esto ha sido un problema en el análisis de los resultados experimentales; de hecho Strukov (1973) ³¹, no encontró ninguna anomalía en el calor específico durante el cambio de fase, dentro del límite de error del sistema (1,5%). Posteriormente otros autores, encontraron un salto pequeño en el calor específico, sin tensión uniaxial aplicada ³²⁻³³. Hay un trabajo en el que el estudio de calor específico se lleva a cabo con tensión aplicada ¹¹ aunque no fue posible evaluarla cuantitativamente. Finalmente hay otro estudio en el que se analiza la diferencia de comportamiento del calor específico en muestras recocidas respecto de las no recocidas; se pone de manifiesto que al recocer el cristal se producen vacantes de oxígeno, este hecho provoca tensiones internas ³⁴, que, aunque no son evaluadas cuantitativamente, es un efecto análogo al de aplicar una tensión externa.

De acuerdo con lo anterior podemos resaltar las siguientes consideraciones:

a) A pesar de la pequeña discontinuidad del calor específico, c , y de la posible dispersión en los resultados experimentales en los valores de c , la variación de entropía puede obtenerse con precisión ya que al integrar los datos de c para el cálculo de ΔS los errores aleatorios se contrarrestan. Este cálculo puede hacerse siempre que el calor específico se obtenga en condiciones cuasiestacionarias de enfriamiento o calentamiento y se obtengan los datos en intervalos de temperatura extremadamente pequeños.

b) De acuerdo con la teoría de Landau el cuadrado del parámetro de orden, Q^2 , es proporcional a la variación de entropía, ΔS .

c) La aplicación de una tensión uniaxial relativamente pequeña, σ , puede producir variaciones significativas en el exponente crítico del parámetro de orden, β .

Todo esto nos ha impulsado a llevar a cabo la medida de c para estudiar la influencia de σ sobre β , para poder probar así las predicciones teóricas descritas previamente. Esta es la primera vez que se lleva a cabo el estudio de la influencia de σ sobre c , y que los valores de c se utilizan para el estudio de la influencia de σ sobre el exponente crítico del parámetro de orden.

En este trabajo el estudio se ha llevado a cabo en dos partes: A) Se ha medido el calor específico de la transición de fase estructural del SrTiO_3 bajo pequeñas tensiones uniaxiales aplicadas a lo largo de la dirección cristalográfica [110]. Dichas curvas experimentales se han analizado y las obtenidas sin tensión se han comparado con los resultados previos de otros autores, comprobando así la validez y fiabilidad del sistema experimental y del método de medida. B) A partir de la integración del calor

específico experimental y mediante la relación de la teoría de Landau entre el exceso de entropía y el parámetro de orden, $\Delta S \propto Q^2$, obtendremos la dependencia del parámetro de orden con la temperatura y, por tanto, su exponente crítico para las diferentes tensiones uniaxiales aplicadas. Confirmándose que: para el cristal libre de tensiones se obtiene $\beta=0,35 \pm 0,02$ y para una tensión aplicada de 5 bar, el cristal sigue la teoría de campo medio ($\beta=0,5$). También hemos puesto de manifiesto que la temperatura de la transición aumenta con la tensión aplicada.

2. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL , MÉTODO DE MEDIDA Y CALIBRACIONES

2.1 Dispositivo experimental

Hemos construido un dispositivo experimental capaz de medir valores absolutos de calor específico. Este sistema se ha diseñado de tal forma que se consigue un control riguroso de la temperatura y gran estabilidad térmica. Permite medir calor específico aplicando sobre la muestra tensión uniaxial y campo eléctrico, sin perturbar por ello las condiciones de control y estabilidad de temperatura.

La muestra (S) se dispone entre dos transductores de flujo de calor (fluxímetros) (ϕ_1 y ϕ_2), ver figura 5, cuyos extremos opuestos son solidarios con un foco térmico H (bloque calorimétrico) provisto de un termómetro calibrado. Los transductores de flujo de calor son la única conexión térmica entre la muestra y el bloque calorimétrico. Entre la muestra y los fluxímetros hay dispuestas dos resistencias eléctricas (t_1 , t_2) y dos electrodos (E_1 y E_2). Además, formando parte del conjunto hay un dispositivo (B) para aplicar tensión uniaxial sobre la muestra a través de los fluxímetros. Todo este conjunto, al que denominamos calorímetro, se encuentra en un recipiente en el que se realiza alto vacío y con los dispositivos necesarios para minimizar las perturbaciones térmicas exteriores. Este recipiente está inmerso en un baño térmico con temperatura controlada.

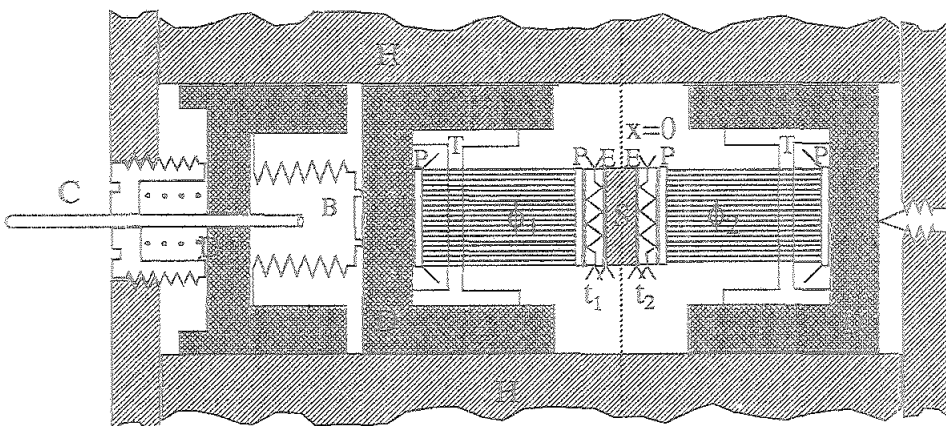


FIGURA 5. Esquema del sistema de medida

2.1.1 Calorímetro

2.1.1.1 Sensores de medida

A. Fluxímetros ϕ_1 y ϕ_2

Cada transductor de flujo de calor (fluxímetro) está constituido ³⁵ por 50 termopares de cromel constantan colocados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. La longitud y diámetro de los hilos es 18 mm y 0.5 mm respectivamente. Dichos hilos se encuentran alineados paralelamente entre sí, presentando una sección recta circular de 1cm^2 . Las soldaduras de cada uno de los lados de los fluxímetros se encuentran unidas térmica y mecánicamente a una placa de plata (P) de 12 mm de diámetro y 0.3 mm de grosor, estas uniones se realizan con un adhesivo de buena conductividad térmica. El objetivo de estas placas es uniformar la temperatura en los extremos de los fluxímetros y procurar que tengan la consistencia necesaria para aplicar la tensión a través de ellos.

Para facilitar la colocación e intercambio de muestras, procurar el alineamiento de los dispositivos descritos y permitir el grado de libertad necesario para aplicar la tensión mecánica, cada uno de los fluxímetros es solidario térmica y mecánicamente a un contenedor cilíndrico de bronce (D), figura 5, que se alojan en el bloque térmico mediante ajuste deslizante. El contacto térmico entre los contenedores y el bloque está mejorado mediante grafito.

La medida de calor específico ⁷ requiere que no haya gradiente de temperatura entre la soldadura y el bloque térmico. Debido a que entre el bloque y la soldadura existe cierta resistencia térmica de contacto y a que durante la medida los atraviesa todo el flujo de calor puesto en juego, derivamos gran parte de este flujo de calor antes de llegar a la soldadura. Para ello el contenedor D, dispone de un "derivador térmico" T. Consiste en un disco de bronce de 3 mm de espesor al que se le han practicado una serie de taladros (0,7 mm) con la misma distribución que tienen los hilos de los termopares y por los que pasan los mismos, asegurando el contacto térmico mediante barniz. Así mismo estos dispositivos proporcionan a los fluxímetros una mayor consistencia mecánica

B. Resistencias t_1 y t_2 .

Las resistencias t_1 y t_2 dispuestas entre los electrodos y los fluxímetros son iguales y están soportadas por dos placas de aluminio anodizado (0.6 mm de espesor y 12 mm de diámetro) en las cuales se ha practicado unos canales por los que va enrollado de forma antiinductiva un hilo de platino termométrico de 0.05mm de

diámetro con una resistencia nominal 20Ω . Este hilo se mantiene unido al fondo de los canales por adhesivo de alta conductividad térmica ³⁵. Estas resistencias tienen una doble función: unas veces podremos usarlas como termómetros para medir la temperatura de la soldadura en contacto con la muestra (previa calibración) y otras como disipadores de calor mediante efecto Joule.

La alta difusividad del aluminio y la disposición del hilo de platino hacen que en cualquiera de las funciones anteriormente citadas estas resistencias mantengan su temperatura uniforme, además presentan una resistencia muy pequeña al flujo de calor.

La muestra y todas las caras de los elementos anteriormente citados, se encuentran rectificadas plano paralelas en la dirección perpendicular al eje x (figura 5), además, una pequeña cantidad de pasta conductora se coloca en las uniones, asegurándose así el buen contacto térmico entre todos estos elementos.

Se ha cuidado tanto en el diseño como en la construcción que haya simetría respecto al plano $x = 0$ mostrado en la figura 5 y que el gradiente de temperatura en el sistema sea unidimensional.

2.1.1.2 Sistema para la aplicación de campo eléctrico

Para la aplicación del campo eléctrico colocamos a ambos lados de la muestra dos láminas de aluminio anodizadas por una cara, de 0,1 mm de espesor y 12 mm de diámetro, E_1 y E_2 , (las caras anodizadas son las que están en contacto con las resistencias t_1 y t_2).

2.1.1.3 Sistema para la aplicación de la tensión uniaxial

Como hemos dicho previamente, el problema fundamental de la medida del calor específico con tensión uniaxial aplicada, radica en que cualquier dispositivo que coloquemos para procurar esta tensión supone una ruptura de simetría y un flujo de calor incontrolado. En estas circunstancias la tensión uniaxial debe ejercerse por el propio transductor de flujo de calor (fluxímetro).

Hemos ideado un pequeño dispositivo, figura 5, que transforma presión en fuerza. Consiste en un fuelle (B) colocado a continuación de uno de los fluxímetros (ϕ_1) y conectado al exterior mediante un capilar que permite la entrada de un gas al fuelle. Fijamos el otro fluxímetro (ϕ_2) al bloque calorimétrico H y la fuerza que ejerce el fuelle sobre (ϕ_1) se transforma en tensión sobre el cristal. Los fluxímetros tienen suficiente rigidez como para soportar dicha tensión.

Para que este dispositivo cumpla los requisitos señalados, el fuelle está alojado en un contenedor de bronce, análogo al de los fluxímetros, en buen contacto térmico con el bloque calorimétrico. Y para que el gas que impone la presión en el fuelle perturbe lo menos posible al sistema, el capilar por el que circula el gas, se encuentra anclado térmicamente al bloque calorimétrico. Al ser largo y de pequeño diámetro, la resistencia térmica de este capilar es grande por lo que las perturbaciones son mínimas.

El fuelle está conectado a través del capilar, a una botella de N₂-50. En el apartado "sistema de presurización" se explicará como una serie de válvulas permiten controlar la presión y hacer vacío.

La fuerza que el fuelle ejerce sobre el fluxímetro está calibrada previamente en función de la presión en el interior del mismo, esta fuerza nos dará por centímetro cuadrado la tensión uniaxial sobre el cristal.

2.1.1.4 Bloque calorimétrico

El bloque que hace la función de fuente térmica H, figura 6, consiste en una pieza cilíndrica de bronce de 10 kg. Está dispuesto con el eje de simetría vertical y transversalmente se ha practicado un agujero cilíndrico en el que se sitúan y por el que pueden deslizarse los contenedores de los fluxímetros y del fuelle. Los materiales de estos contenedores y del bloque térmico son iguales y todas las superficies en contacto están rectificadas para lograr un ajuste deslizante H-5 mejorado térmicamente con grafito. Todo el conjunto, sensores de medida y fuelle va rodeado de una especie de abrazadera que fija la posición.

La temperatura de H la medimos con t_s, termómetro de platino comercial y calibrado (Leeds & Northrup, mod. 8164B) alojado en él.

El bloque está suspendido del sistema de vacío mediante cables de acero. Para evitar perturbaciones la suspensión del bloque se realiza en tres etapas con ayuda de dos piezas de aluminio (0.5 kg) de alta difusividad y capacidad calorífica que hacen de amortiguadores térmicos, figura 6.

Estas piezas de aluminio, a las que llamamos guardas térmicas, soportan dos escudos de radiación, de latón cromado y pulido, y a ellas van anclados los cables y el capilar.

Siguiendo con el aislamiento del bloque, todo el conjunto se coloca en un recipiente hermético de acero inoxidable donde se hace alto vacío (10⁻⁷ torr o mejor).



2.1.1.5 Conexiones eléctricas

Establecen las conexiones eléctricas un conjunto de dieciocho cables de cobre barnizado de 0.1 mm de diámetro. Cuatro corresponden a los fluxímetros, dos a los electrodos, ocho a las resistencias t_1 y t_2 , y cuatro al termómetro de medida de la temperatura del bloque. En el recorrido desde los sensores de medida hasta el exterior, se encuentran anclados térmicamente en distintos puntos del bloque calorimétrico y de las guardas térmicas, asegurando que no hay flujo térmico por ellos hacia los sensores.

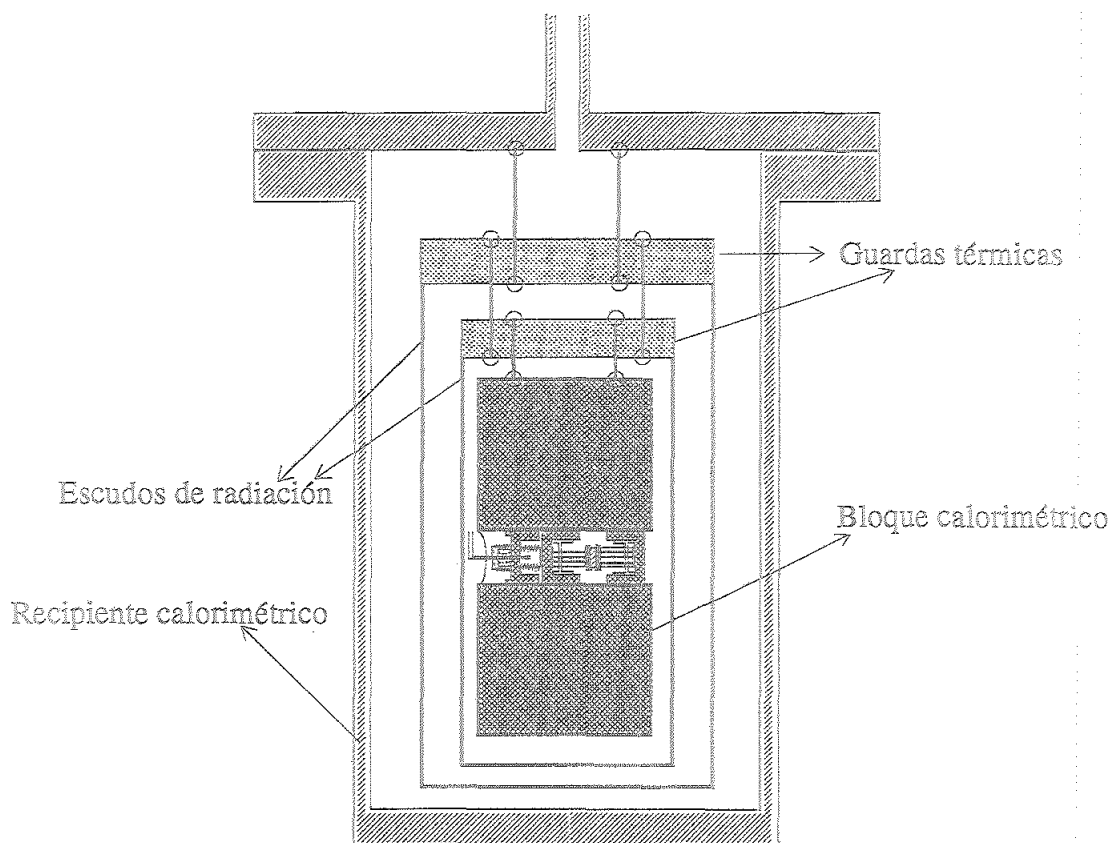


FIGURA 6. Diagrama del calorímetro

2.1.2 Sistema de termostatación

En la medida del calor específico se requiere un control riguroso de la temperatura, por otra parte una de las ventajas de este sistema es que la variación de temperatura entre dos medidas puede ser muy pequeña, obteniendo gran detalle de lo que ocurre en los alrededores de la transición. Con esto, además, se obtiene un elevado número de puntos, así, integrando el calor específico, se consiguen buenos resultados de entropía, entalpía, etc.

El bloque calorimétrico está encapsulado en un recipiente de acero inoxidable en cuyo interior, como ya hemos dicho se alcanza un vacío de 10^{-7} torr o mejor. Éste, a su vez, se encuentra inmerso en alcohol etílico y rodeado de un doble serpentín, contenidos en un recipiente Dewar. El serpentín está conectado a un recipiente presurizado de nitrógeno líquido mediante una electroválvula.

La temperatura del alcohol está controlada por un regulador de temperatura programable, Eurotherm 818, conectado con la electroválvula y con un termómetro de platino (pt-100) inmerso en el alcohol. Este sistema trabaja en el rango desde 75 K hasta temperatura ambiente y tiene sensibilidad para controlar rampas con una precisión de centésima de kelvin por hora.

Debido al alto vacío y al tipo de suspensión del calorímetro, éste se enfriará o calentará principalmente por radiación. Impuesta la rampa de enfriamiento o calentamiento en el termostato, el bloque consigue su acoplamiento con un determinado gradiente de temperatura. Hemos comprobado experimentalmente la bondad del método en el rango de trabajo, que corresponde a rampas desde 0.06 a 0.2 K/h.

Cuando se requiera una modificación rápida de la temperatura, se deja de hacer vacío y se introduce un gas puro N_2 -50 en todo el sistema como gas intercambiador.

2.1.3 Sistema de presurización

2.1.3.1 Dispositivo de llaves y su función

La presión en el interior del fuelle está controlada por un sistema de llaves conectado: a la bomba de vacío, a una botella presurizada de N_2 -50 que dispone de un manoreductor de precisión y a un transductor de presión. De esta forma se cumplen los dos objetivos, hacer vacío en el interior del fuelle, que corresponderá a tensión nula, o bien aplicar una presión conocida gracias al transductor (previa calibración).

Este sistema de llaves se muestra en la figura 7, el objetivo de cada una es el siguiente:

1) La llave B abierta, hace vacío en el manoreductor de la botella pudiendo así medir y aplicar presión absoluta. Cerrada aísla el manoreductor del sistema de vacío.

2) La llave A, abierta, permite hacer vacío en el fuelle, cerrada, aísla el fuelle del sistema de vacío y con el manoreductor de la botella de N_2 -50 abierto, permite meter gas en el fuelle manteniendo vacío en el bloque calorimétrico.

3) Este sistema también permite meter gas en todo el bloque calorimétrico, que servirá de gas intercambiador como hemos visto en el apartado de termostatación. Se consigue aislando el bloque del sistema de vacío, abriendo la llave A y la bala de N_2 -50. Así la presión será la misma en el fuelle y en el bloque.

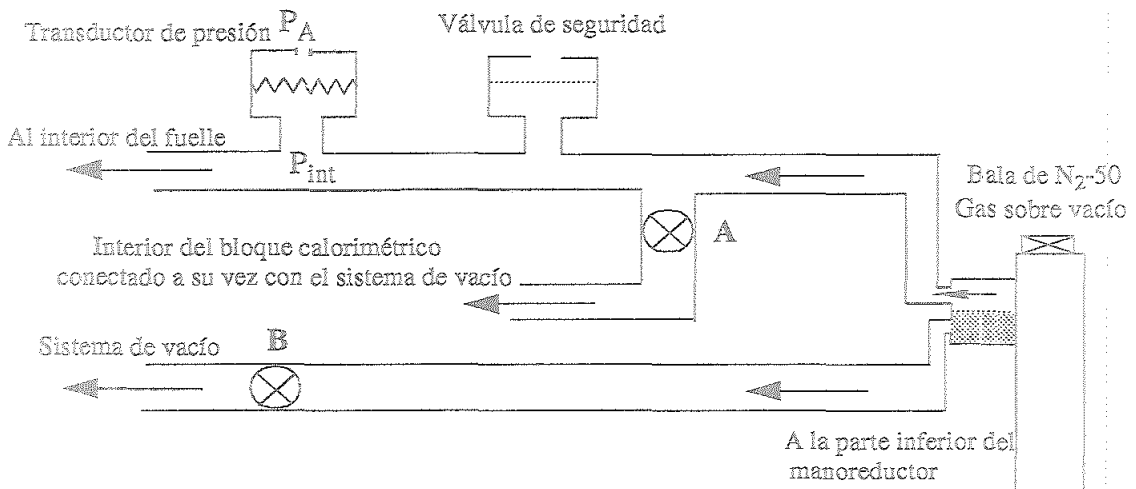


FIGURA 7. Sistema de llaves

El manoreductor de la botella presurizada, L'AIR LIQUIDE DLRS n°7, puede aplicar y medir presión de -1 a 10 bar con una precisión de 0,2 bar, este manoreductor consigue alta estabilidad de presión en la línea, además de permitir la aplicación de la presión en la línea sobre vacío.

La válvula de seguridad nos asegura que no se producirán excesos de presión en el interior del fuelle que puedan fracturar los fluxímetros.

El gas usado es N₂-50 ya que debido a su alta pureza no contamina los sistemas siendo fácil recuperar el vacío cuando se desee.

2.1.3.2 Transductor de presión

El transductor de presión pertenece a la series LP630, cuyo principio de funcionamiento se basa en la deformación lineal por la presión, de una membrana metálica y el consiguiente desequilibrio de un puente extensiométrico con cuatro brazos activos (350 Ω). Las bandas extensiométricas son del tipo capa metálica, y no de semiconductor, lo que asegura gran precisión e insensibilidad a los cambios de temperatura.

2.1.4 Sistema de medida

2.1.4.1 Bloque de excitación

Esta formado por los dispositivos de excitación de la muestra, que son:

1) Disipación térmica de la potencia W , que se realiza con un convertidor D/A que hace de fuente de corriente HPE1328A, cuyo rango, en modo calibrado es $\pm 21,84$ mA dc con una precisión de $\pm(0,15\%+59 \mu\text{A})$ (en noventa días).

2) Tensión eléctrica, para la aplicación del campo eléctrico, que se realiza con el mismo convertidor que también funciona como fuente de voltaje pudiendo trabajar en el rango de $\pm 10,92$ V, en modo calibrado, con una precisión de $\pm 0,15\%+29$ mV (en noventa días).

Fuente de excitación del transductor de presión que trabaja en el rango de 0 a 30 V.

2.1.4.2 Bloque de respuesta

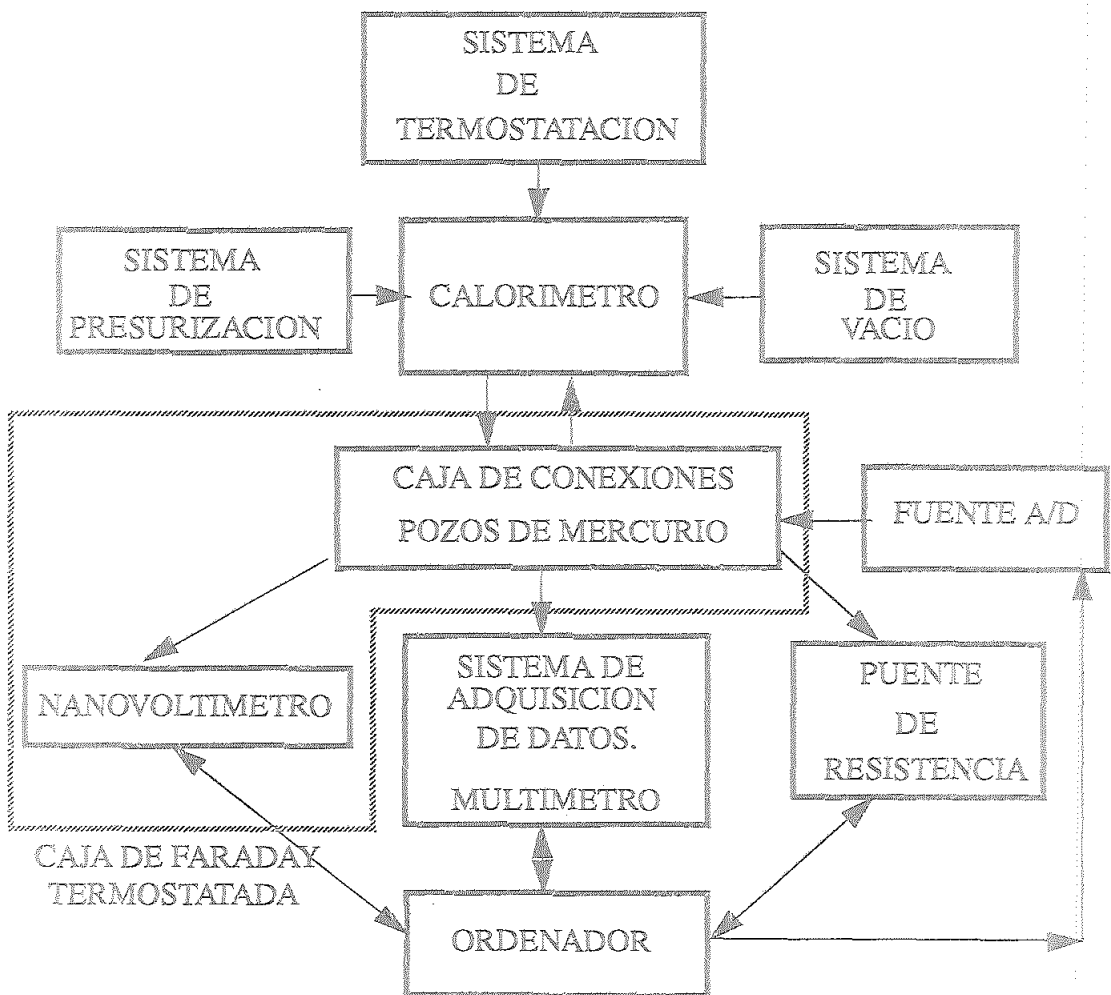
Lo forman los elementos de medida a) de la fuerza electromotriz desarrollada en los fluxímetros, que se realiza con un nanovoltímetro KEITHLEY 181. Este nanovoltímetro tiene 7 rangos de medida (2, 20, 200 mV y 2, 20, 200, 1000 V); su resolución en el rango de 2 mV es de 10 nV con una precisión de 0.006%, su estabilidad es 10 nV/°C y mide con una frecuencia de 4 lec/s; b) medida del voltaje en las resistencias t_1 y t_2 que se realiza con un multímetro HEWLETT-PACKARD HPE1326, cuya resolución es 120 nV sobre 0.125 V y tiene una precisión 0.01%; c) un puente de resistencia automático TINSLEY modelo Ambassador que nos dará la medida de la resistencia en t_s o bien de t_1 o t_2 , que con la calibración de dichos termómetros nos dará la temperatura del bloque, o de la soldadura adjunta a t_1 o t_2 . Este puente de resistencia aprecia cambios relativos de resistencia del orden de la cienmilésima del Ohmio sobre 999 Ω .

Por otra parte será necesario poder medir la f.e.m. desarrollada por las pilas en serie o de cada una por separado, para ello disponemos de unos conectores de bajo ruido térmico. Igualmente se dispone de otros conectores análogos a los anteriores para conectar las salidas de las resistencias t_1 y t_2 , al puente de resistencia (pudiendo medir temperatura) o bien a la fuente que aplica corriente (funcionando entonces, como disipadores de calor), se completa de esta manera la doble función de dichas resistencias, citada anteriormente.

Además disponemos de una caja termostataada de Faraday en la que introducimos todos aquellos sistemas susceptibles de cambios o exceso de temperatura del exterior así como de posibles radiaciones externas. La temperatura de la caja se mantiene constante a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. En su interior colocamos el nanovoltímetro y los contactos de bajo ruido térmico.

2.1.4.3 Bloque de automatización

La toma de datos se realiza de modo automático con un sistema de adquisición de datos HP-75000 que está formado por el multímetro HPE1326, el convertidor D/A HPE1328A y un selector de canales HPE1345A, y que a su vez está conectado a una tarjeta de comunicación incorporada en un ordenador personal HP-Vectra 386. Esta tarjeta también gobierna el puente de resistencia y el nanovoltímetro. Los datos se almacenan en la memoria del ordenador sin interrumpir la experiencia.



2.2 Método de medida

2.2.1 Calorimetría de flujo. Diferencias respecto a la teoría anterior

A. Introducción

Las técnicas de calorimetría de flujo se han desarrollado y se vienen aplicando satisfactoriamente en nuestro grupo de investigación en el estudio del calor específico, coeficiente piroeléctrico y conductividad térmica en materiales ferroeléctricos con y sin campo eléctrico aplicado ⁷⁻⁹.

El objetivo de este trabajo es aplicar dichas técnicas ⁷ en el caso de un sólido sometido a una tensión mecánica uniaxial.

Nuestro sistema es prácticamente análogo salvo que, debido a la tensión uniaxial que aplicamos, los contactos térmicos entre los distintos medios que forman el sistema podrían variar con dicha tensión. Haremos un desarrollo teórico para tener en cuenta este factor.

B. Calor que atraviesa un sólido entre dos estados estacionarios

Debido al alto vacío que hay dentro del calorímetro (10^{-7} torr) y a que la diferencia de temperatura entre la muestra y el bloque calorimétrico es como máximo del orden de 0.06 K, podemos considerar que las pérdidas laterales por convección, conducción y radiación son despreciables, obteniendo que la conducción del calor sea unidimensional en la muestra y en los sensores.

Por tanto podemos asumir que los diferentes medios representados en el esquema reducido de la figura 8 son uniformes y limitados por dos planos paralelos ($x = x^0_i$ y $x = x^1_i$). Sean C_i y R_i la capacidad térmica y la resistencia térmica de estos medios: fluxímetros $i = 1$ y 5 ; resistencias de platino $i = 2$ y 4 ; muestra $i = 3$.

Se ha estudiado previamente el problema de la conducción unidimensional del calor en un medio uniforme delimitado por dos planos paralelos, y se ha demostrado ⁷ que el calor que atraviesan estos planos entre dos estados estacionarios entre un instante $t = 0$ y otro instante $t = \tau_1$ se puede expresar como:

$$\begin{aligned} Q_i^0 &= Q_i \Big|_{x=x^0_i} = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_i^1(t) - \theta_i^0(t)}{R_i} dt + C_i \left(\frac{1}{3} \Delta \theta_i^0 + \frac{1}{6} \Delta \theta_i^1 \right), \\ Q_i^1 &= Q_i \Big|_{x=x^1_i} = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_i^1(t) - \theta_i^0(t)}{R_i} dt - C_i \left(\frac{1}{6} \Delta \theta_i^0 + \frac{1}{3} \Delta \theta_i^1 \right), \end{aligned} \quad [4]$$

donde $\theta_i^0(t)$ y $\theta_i^1(t)$ son las temperaturas en $x = x_i^0$ y $x = x_i^1$, respectivamente, y $\Delta\theta_i^0 = \theta_i^0(\tau_1) - \theta_i^0(0)$, y $\Delta\theta_i^1 = \theta_i^1(\tau_1) - \theta_i^1(0)$.

En el apéndice A, se encuentra la deducción de estas expresiones.

Evidentemente estas expresiones se simplifican según la situación, por ejemplo cuando la distribución de temperatura en el estado final o inicial es uniforme.

c. Medida de calor específico aplicando calorimetría de flujo

Partimos ($t=0$) de un estado estacionario inicial de distribución de temperatura, obtenido cuando una misma potencia constante, W , se disipa en ambas resistencias (2 y 4) y sin disipación en la muestra. En este estado estacionario inicial toda la potencia disipada en las resistencias (2 y 4) pasa a través de los fluxímetros (1 y 5), produciéndose gradientes de temperatura entre los distintos medios (figura 8), de manera que la distribución de temperatura satisface:

$$\frac{\theta_1^1(0) - \theta_1^0(0)}{R_1} = \frac{\theta_2^0(0) - \theta_1^1(0)}{R_{12}} = \frac{\theta_2^1(0) - \theta_2^0(0)}{R_2/2} \quad [5]$$

donde R_{12} es la resistencia térmica de contacto entre los fluxímetros y la resistencia de platino (medios 1 y 2). Por otro lado $\theta_2^1(0) = \theta_3^0(0) = \theta_3^1(0) = \theta_4^0(0)$ ya que asumimos que no hay pérdida laterales de calor, y $\theta_2^1 = \theta_2^0$, $\theta_5^0 = \theta_1^1$ debido a la simetría conseguida. En la expresión aparece $R_2/2$ como consecuencia de que la distribución de temperatura inicial se ha conseguido disipando en las resistencias t_1 y t_2 .

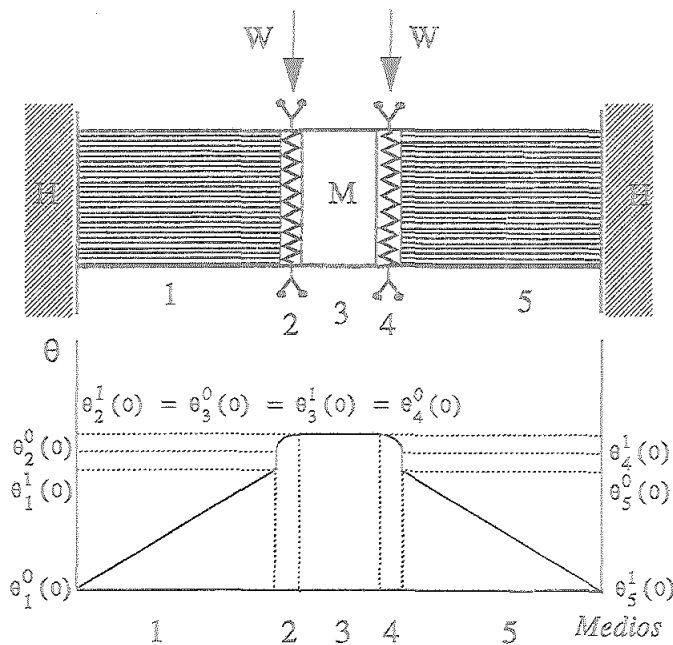


FIGURA 8. Esquema reducido del sensor de medida y distribución de temperatura en el estado estacionario inicial

En dicho estado inicial ($t=0$) la potencia se corta y en un tiempo τ_1 se obtiene un estado de equilibrio, donde $\theta_i^1(\tau_1) = \theta_i^0(\tau_1) = \theta_i^0(0)$ para $i=1$ a 5.

Aplicando la ecuación [4] a cada medio 1, 2 y 3 y usando la conservación de la energía en cada superficie de separación 1-2 y 2-3, se tiene:

$$Q_i^1 = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_i^1 - \theta_i^0}{R_i} dt - C_i \left(\frac{\Delta\theta_i^0}{6} + \frac{\Delta\theta_i^0}{3} \right) = Q_{i+1}^0 = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_{i+1}^1 - \theta_{i+1}^0}{R_{i+1}} dt + C_{i+1} \left(\frac{\Delta\theta_{i+1}^0}{3} + \frac{\Delta\theta_i^1}{6} \right), \quad [6]$$

para $i = 1$ y 2.

A partir de las expresiones [5] y [6] resulta que:

$$\frac{C_1 R_1}{3} + C_2 (R_1 + R_{12} + R_2) + \frac{C_3}{2} (R_1 + R_{12} + 2R_2) = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_1^1 - \theta_1^0}{\Delta\theta_1^1} dt = \int_0^{\tau_1} \frac{E(t) - E_1}{E_0 - E_1} dt = A, \quad [7]$$

donde, de acuerdo con la ley de Seebeck, $E(t)$ representa la f.e.m. generada por los fluxímetros y $E_0 = E(0)$, $E_1 = E(\tau_1)$.

Si A_0 representa el correspondiente valor de A cuando la experiencia se lleva a cabo sin muestra, (como veremos en el capítulo "Calibraciones"), obtenemos:

$$C_3 = \frac{2}{R_1 + R_{12} + R_2/2} (A - A_0) = \frac{2}{\beta} (A - A_0), \quad [8]$$

donde a la suma de las resistencias térmicas le llamaremos β , magnitud que tendremos que calibrar al igual que A_0 . Como A_0 y β dependen de R_{12} , cuyo valor puede en principio verse afectado por la tensión, será necesario calibrarlas con y sin tensión uniaxial aplicada.

2.3 Secuencia de trabajo

Desde temperatura ambiente, se enfría rápidamente el sistema, con ayuda de gas intercambiador, hasta alcanzar una temperatura en la que sea conveniente comenzar las medidas de calor específico. Una vez alcanzada se conecta el sistema de vacío del bloque y se espera que alcance 10^{-7} torr.

En este momento se programa el sistema de control de rampa de enfriamiento del alcohol a la velocidad deseada, y se fija la presión en el fuelle.

El proceso experimental de toma de datos está gobernado por el ordenador a través del sistema de adquisición de datos. La secuencia de trabajo es la siguiente:

a) Durante 10 s se mide la f.e.m. dada por los fluxímetros en estado cuasiestacionario, conseguido por la rampa de enfriamiento, y sin potencia disipada, a esta f.e.m. la llamaremos cero experimental E_1 . Para obtener la temperatura del bloque térmico H , se mide en este estado estacionario la resistencia de t_g .

b) Durante un tiempo τ , se aplica una corriente constante a las resistencias t_1 y t_2 produciéndose la disipación térmica W . Al final de este tiempo se alcanza el régimen estacionario inicial deseado y antes de desconectar se mide esta potencia y la f.e.m. de los fluxímetros E_0 . El tiempo, τ , en el que el sistema alcanza el estado estacionario, es propio del mismo y en nuestro caso se comprueba que es aproximadamente 10 min.

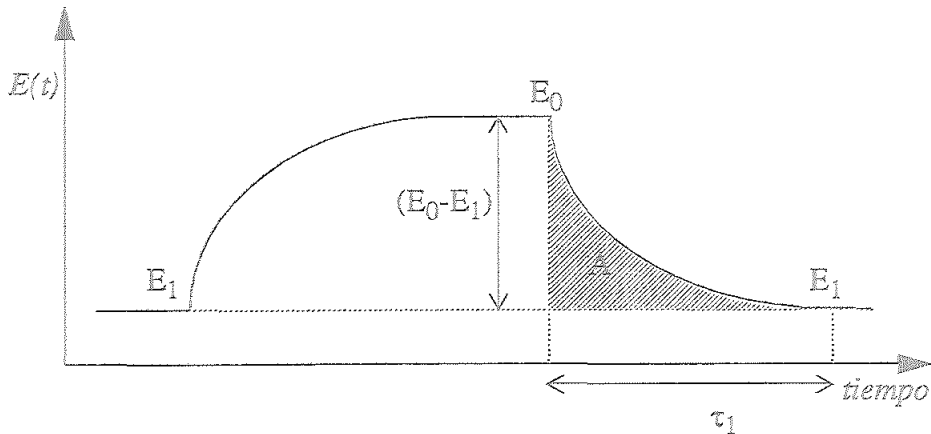
c) Se corta la potencia y durante un tiempo τ_1 , se registran los valores de la f.e.m. desarrollada por los fluxímetros. Este es el proceso más importante porque en él se obtienen los valores que permiten calcular el área de la curva dada por la f.e.m. (A), que como hemos visto es proporcional al calor específico. La frecuencia de toma de datos es fundamental para la precisión en el cálculo del área y por tanto para la precisión en el calor específico. Para ello colocamos el nanovoltímetro en la configuración que se consigue mayor número de lec/s, obteniendo en modo sin filtro 4 lec/s. El tiempo τ_1 es, al igual que τ , propio del sistema y también se considera de 10 min.

d) Se miden los valores finales de la f.e.m., que será el nuevo cero experimental, E_1 , y la temperatura del bloque. La temperatura que se asigna al calor específico es la media entre la inicial y la final.

Una vez tomados estos últimos valores comienza de nuevo el proceso.

Con este proceso se obtiene, A , E_1 y E_0 ; que junto con A_0 y β , previamente calibradas, permiten la medida de calor específico, de acuerdo con la ecuación [8].

El siguiente esquema refleja la evolución de la fuerza electromotriz desarrollada por los fluxímetros durante el proceso de medida, especificando las distintas variables con las que vamos a trabajar.



Donde $(E_0 - E_1)$ es proporcional a la potencia W aplicada, llamaremos α (sensibilidad de los fluxímetros), a la constante de proporcionalidad entre ambas. En estas circunstancias, podemos considerar tres casos:

1) Las medidas se llevan a cabo en condiciones de equilibrio, manteniendo constante la temperatura del bloque. En este caso E_1 es prácticamente cero y se mantiene constante al principio y al final de la medida. ($T = \text{cte}$, $E_1 = 0$)

2) Las medidas se llevan a cabo en condiciones cuasiestacionarias, variando la temperatura del bloque a velocidades extremadamente pequeñas. En este caso E_1 es muy pequeño y proporcional al flujo de calor que atraviesan los fluxímetros. Este flujo de calor hace que la temperatura de la muestra (T_m) cambie a la misma velocidad que el bloque. ($\partial T / \partial t \rightarrow 0$, $E_1 \ll E_0$, $E_1 \propto \partial Q / \partial t = mc \partial T_m / \partial t$ donde c es la capacidad calorífica de la muestra y de las resistencias disipadoras)

3) Si en la situación 1) o 2) se produce un efecto disipativo en la propia muestra o en la situación 2) se produce un cambio de fase de primer orden, E_1 puede alcanzar valores muy significativos, siendo en el primer caso proporcional a la correspondiente potencia disipada y en el segundo está relacionado con el calor latente de transición.

2.4 Calibraciones

2.4.1 Calibración del dispositivo para aplicar tensión

Como hemos visto en el capítulo "Sistema de presurización", se puede controlar cual es la presión del gas en el fuelle. En este capítulo se va a establecer cual es la relación entre dicha presión y la fuerza que éste es capaz de ejercer $F(\Delta P)$. Por otro lado para la correcta medición de dicha presión, tenemos en línea el transductor de presión, cuyo principio de funcionamiento exige, como hemos visto en el capítulo previo, una calibración $\Delta P(V)$. Ambas calibraciones se realizaran por separado, uniéndolas después, obtendremos $F(V)$.

La calibración del fuelle se realiza antes de ser colocado en el calorímetro.

2.4.1.1 Calibración $F(\Delta P_{\text{int-ext}})$ en el fuelle

El dispositivo usado se representa en la figura figura 9-A. El fuelle ejerce la fuerza sobre una balanza de precisión, la cual nos dará la fuerza ejercida por el fuelle (en gramos). Simultáneamente medimos el incremento de presión $P_{\text{int}}-P_{\text{ext}}$, marcado por la diferencia de altura en la columna de mercurio ($\Delta P=\rho gh$), en milibares.

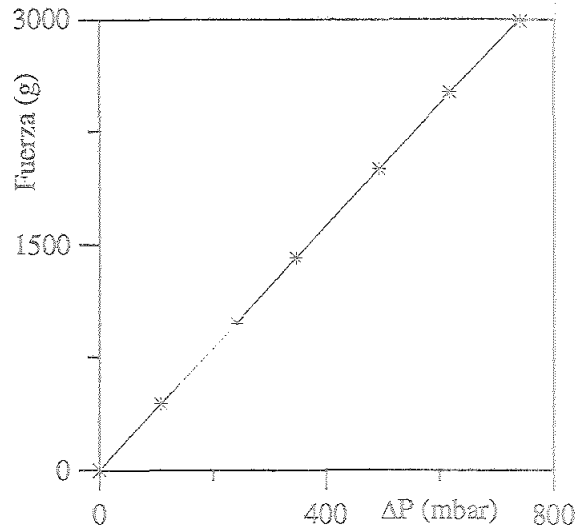
Se ha tomado como referencia exterior, la presión atmosférica, pero este hecho no es relevante y esta calibración será la misma sea cual fuere la referencia, siempre que la diferencia de presión exterior e interior sea la misma.

Dado el procedimiento, señalado en la figura, puede haber un error que hay que corregir. Se trata de la variación de la fuerza que ejerce el fuelle, debida a pequeñas deformaciones de éste ya que la balanza no es totalmente rígida. Cuando el fuelle ejerza la fuerza en el interior del calorímetro, esta deformación no existirá ya que la abrazadera que rodea al fuelle y los fluxímetros lo impide. Se comprobó que este error es lineal con el peso, de la forma: $\Delta g=2,09*10^{-2}$ g, siendo g los gramos medidos en la balanza.

Corregidos los errores, obtenemos la siguiente tabla de valores que nos da la relación entre la fuerza y el incremento de presión:

TABLA 1. F/ΔP

Fuerza(g)	ΔP(mbar)
0	0
441.10	108.80
981.31	241.50
1407.80	346.32
2000.30	492.28
2516.00	617.01
2985.50	740.42



Estos valores se ajustan a la recta: $F = \alpha \Delta P + \beta$ donde $\alpha = 4,049 \pm 1,5 \times 10^{-2}$ g/mbar y $\beta = 3,1 \pm 6,6$ g. Siendo el coeficiente de regresión $r = 0,999993$.

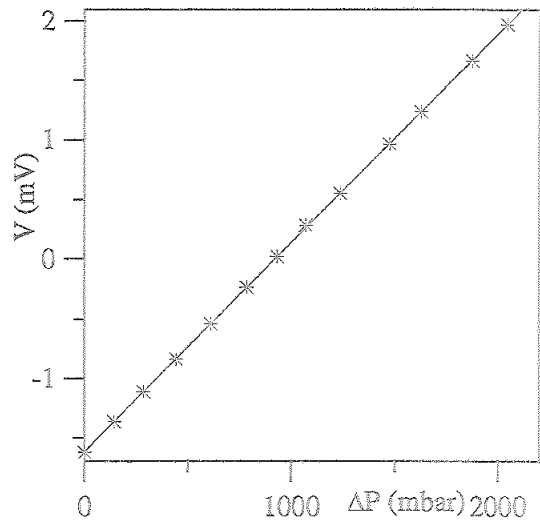
2.4.1.2 Calibración ΔP(V) del transductor

El dispositivo usado se representa en la figura 9-B. Haciendo vacío en la columna de mercurio, se introducirá gas sobre este vacío, como en las medidas reales.

En el momento en el que sólo hay vacío, la columna de mercurio alcanza el valor h_0 . Sucesivamente a partir de esta situación vamos aplicando distintas presiones. Si $(1) < (2)$ $P_{int} = h_0 - h$ y la respuesta del transductor nos dará el voltaje correspondiente (excitado con una fuente de 10V). Si $(1) > (2)$ $P_{int} = h_0 + h$. Obtenemos así la siguiente tabla:

TABLA 2. $V/\Delta p$

$V(\text{mV})$	$\Delta P(\text{mbar})$
-1.6213	0
-1.3631	144.64
-1.1162	285.31
-0.8387	443.22
-0.5380	613.08
-0.2337	785.60
0.0210	931.57
0.2883	1072.23
0.5545	1236.78
0.9692	1474.32
1.2424	1628.25
1.6696	1873.75
1.9746	2047.59



Valores que se ajustan a la recta de ecuación $V = M\Delta P - N$ donde $M = 1,75 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-6}$ mV/mbar y $N = 1,615 \pm 3 \times 10^{-3}$ mV siendo el coeficiente de correlación $r=0,99996$.

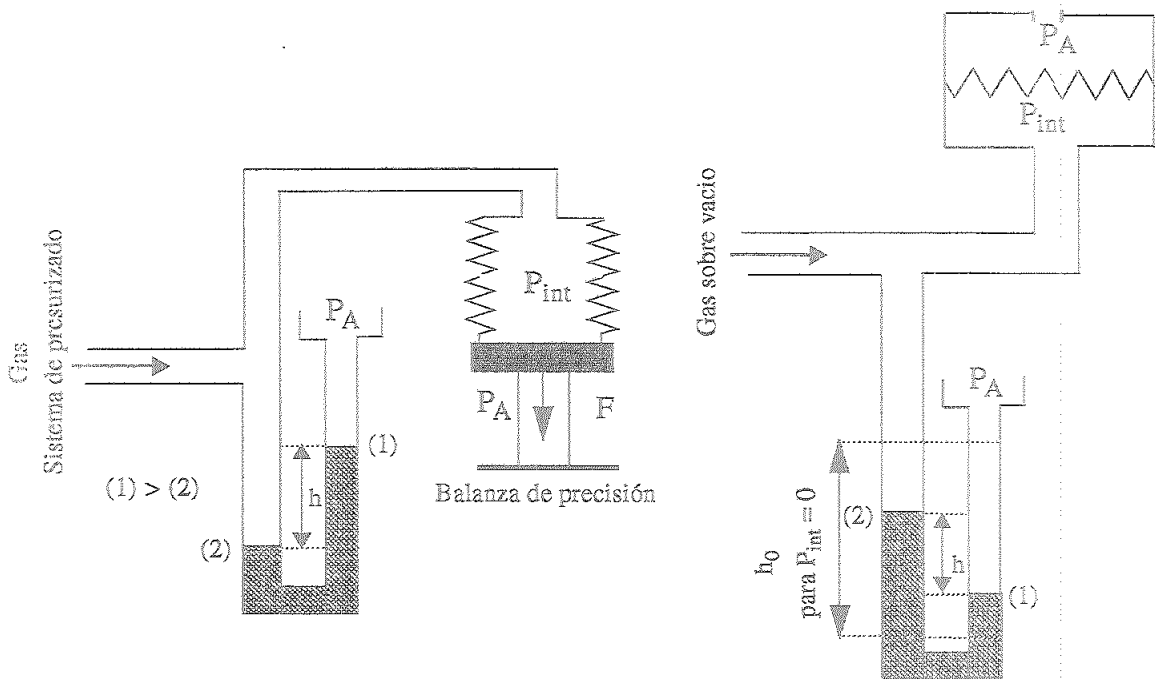


FIGURA 9. A) Calibración del fuelle

B) Calibración del transductor

Durante la medida real el esquema es el representado en la figura 10. Vemos que si combinamos las dos calibraciones anteriores obtenemos la calibración definitiva $F = F(\Delta p) = F(G(V)) = H(V)$; $F(g) = (2308 \pm 12) V(mV) + (3728 \pm 19)$

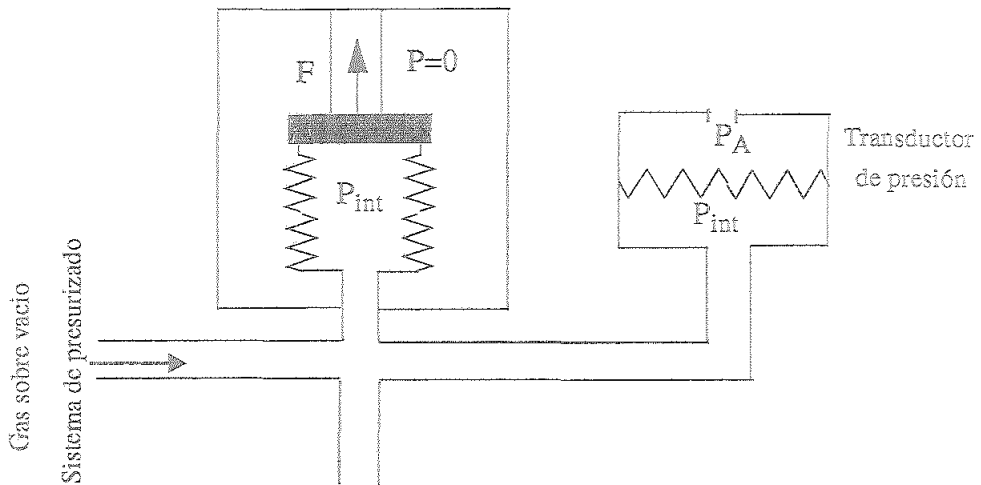


FIGURA 10. Esquema real del conjunto fuelle-transductor

Se ha hecho también un estudio de la variación de la curva de calibración $V=V(\Delta P)$ con el voltaje de excitación del transductor. Observándose que variaciones de $\pm 0,5V$ en el valor nominal de éste, producían una variación en la respuesta del 4%. Para evitarlo ajustamos siempre el valor del voltaje de excitación a 10V con una variación inevitable de $\pm 10^{-3}V$ que produce errores inferiores al 1%, que no afectan a la medida.

También se ha hecho un estudio de la estabilidad de la presión en la línea, observando que ésta se consigue en muy poco tiempo (1min) y que la variación en una hora era menor de 1%. Teniendo en cuenta que estudiaremos la diferencia de los calores específicos a tensiones de 1 kg, 2 kg y 3 kg esas variaciones en el tiempo, que supone algunos gramos, no son significativas.

2.4.2 Calibración de los parámetros A_0 y β .

El proceso de calibración tiene por objeto determinar los citados parámetros A_0 y β para el conjunto que forma el sistema de medida en nuestro calorímetro.

La calibración de A_0 puede realizarse de dos formas distintas: calculando el calor específico de una sustancia conocida, o bien calculando directamente A_0 poniendo en contacto directo los fluxímetros, y realizando todo el proceso de medida de calor específico sin muestra. Hemos optado por la segunda opción para no obtener errores por los contactos térmicos. El rango de calibrado es desde temperatura ambiente hasta 89 K y se ha realizado sin tensión uniaxial aplicada y con distinta tensiones. La medida de A_0 se lleva a cabo, para cada temperatura, en condiciones de equilibrio térmico del bloque.

Se ha disipado una potencia constante W en ambas resistencias t_1 y t_2 durante 10 min. Al final de este tiempo se corta esta potencia y se espera que se alcance el nuevo estado estacionario, durante un tiempo τ_1 de 10 min. Durante este tiempo se mide la f.e.m. desarrollada por los fluxímetros con una frecuencia de 4 lect/s. De acuerdo con la ecuación [7] la integración de $E(t)$ durante el último periodo de 10 min, nos permite calcular A_0 .

Los valores de A_0 , cuando la tensión es $\sigma=0 \text{ kg/cm}^2$ se representa frente a la temperatura en la figura 11. En la misma figura se representa también el polinomio al que mejor se ajustan los datos, cuyos coeficientes son los siguientes:

$$A_0(T) = -28,9 + 1,32 \times T - 7,3 \times 10^{-3} \times T^2 + 1,75 \times 10^{-5} \times T^3 - 1,6 \times 10^{-8} \times T^4$$

Los datos obtenidos cuando se aplica una tensión de $\sigma=5 \text{ kg/cm}^2$ se desvían menos del 0,2% de los datos sin tensión y los representamos en la misma figura. Estos datos se ajustan al polinomio de ecuación:

$$A_0(T) = -30,6 + 1,36 \times T - 7,7 \times 10^{-3} \times T^2 + 1,91 \times 10^{-5} \times T^3 - 1,8 \times 10^{-8} \times T^4$$

Hay que hacer constar que los datos representados anteriormente fueron obtenidos después de cambiar la tensión aplicada a cada temperatura, de manera que podemos asegurar que se consigue una excelente repetitividad y que la influencia de la tensión en la resistencia térmica R_{12} no es significativa.

A distintas potencias, el valor absoluto de A_0 no varía, sin embargo a mayor potencia W disipada, la f.e.m. desarrollada por los fluxímetros será mayor y, por tanto, menor el error. Sin embargo durante el proceso el cristal se calienta más y habrá situaciones en las que esto no sea conveniente, sobre todo en los alrededores de una

transición de fase de primer orden. Por estas razones, habrá que analizar cada situación y elegir el valor de W óptimo para la experiencia.

Igualmente se ha estudiado la repetividad de A_0 , bajo las mismas condiciones de W , T y τ , resultando ser mejor del 1%, que se traducirá en un error en el calor específico del 1%.

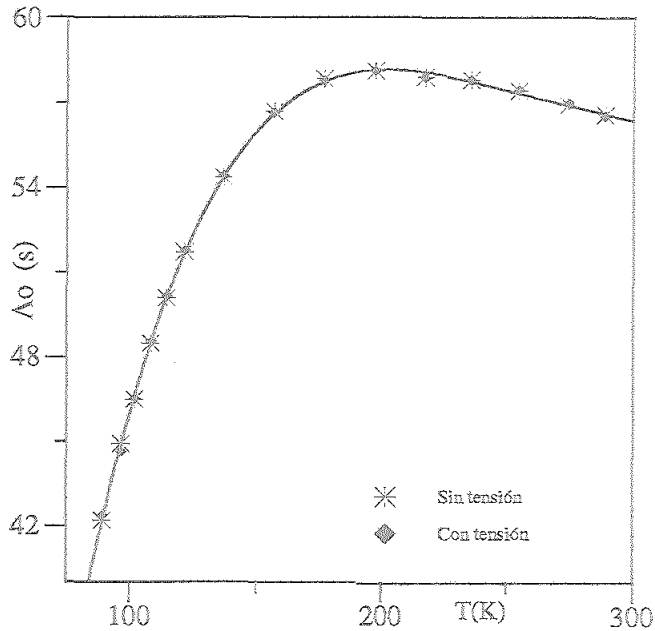


FIGURA 11. $A_0(T)$ sin y con tensión uniaxial aplicada

Durante la experiencia de medida de A_0 , se mide simultáneamente la sensibilidad $\alpha=(E_0-E_1)/W$ en función de la temperatura (figura 12).

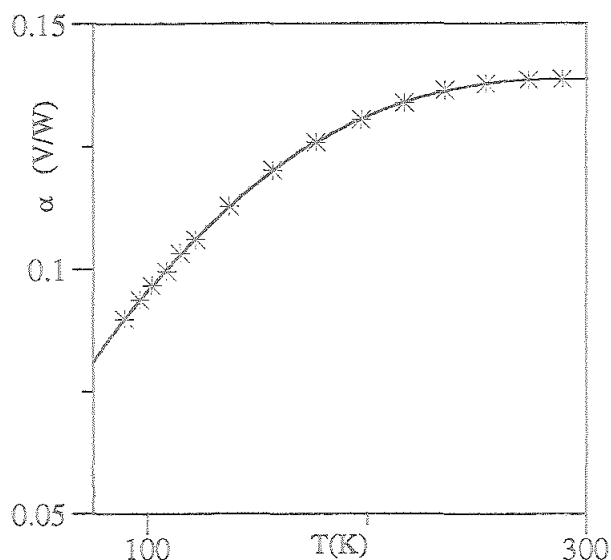


FIGURA 12. $\alpha(T)$ sin tensión uniaxial aplicada

La medida de β (resistencia térmica de los fluxímetros = $\Delta T/q$) se lleva a cabo cuando la muestra se encuentra entre los fluxímetros.

Para ello aplicamos una potencia constante W sólo en una de las resistencias t_i ($i=1$ ó 2), después de alcanzado el estado estacionario (10 min), medimos la f.e.m. desarrollada $E_{0j}-E_{1j}$ ($j \neq i$) sólo por el fluxímetro ϕ_j . El incremento de temperatura entre las soldaduras de este fluxímetro, $T_{0j}-T_{1j}$, lo medimos mediante la otra resistencia t_j ($j \neq i$). Con estas medidas y con el valor de α calculado anteriormente, obtenemos:

$$R_1+R_{I2}+R_2 = \alpha (T_{0j}-T_{1j}) / (E_{0j}-E_{1j})$$

este valor es prácticamente igual a $\beta=R_1+R_{I2}+R_2/2$ (ya que $R_2 \ll R_1$).

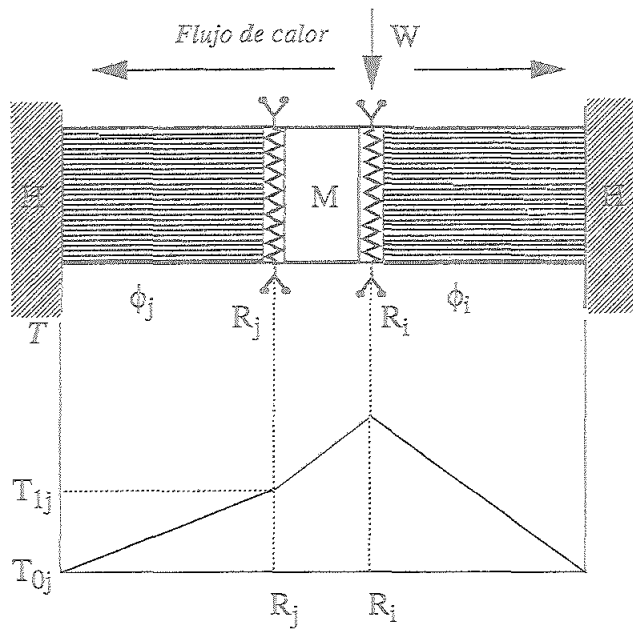


FIGURA 13. Distribución de temperatura durante la medida de β .

Representamos en la figura 14 los valores de β frente a la temperatura para $\sigma=0 \text{ kg/cm}^2$, valores que se ajustan al polinomio

$$\beta(T) = 98,045 - 0,229 \times T + 2,772 \times 10^{-4} \times T^2$$

Para $\sigma=5 \text{ kg/cm}^2$, los datos de β se desvían menos del 1.5% de los datos obtenidos para $\sigma=0$, esto confirma la pequeña influencia de σ sobre R_{12} .

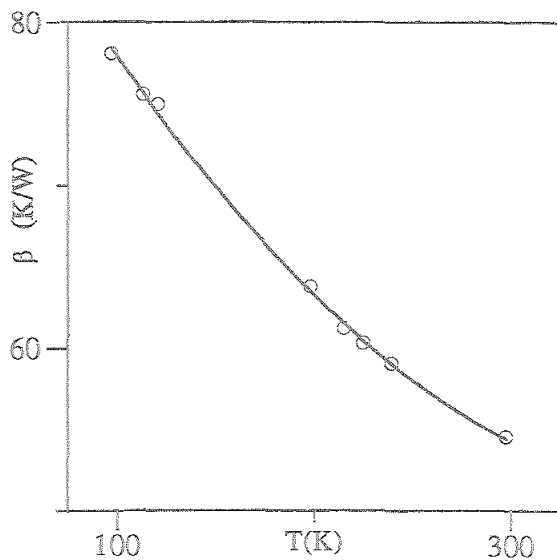


FIGURA 14. $\beta(T)$ sin tensión uniaxial aplicada

**3. ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN
DE FASE DE PRIMER ORDEN
DEL CRISTAL DKDP**

3.1 Medidas experimentales sin tensión uniaxial

Según hemos visto en el capítulo “*Método de medida*”, cuando se establece un régimen cuasiestacionario de calentamiento o enfriamiento, la muestra modifica su temperatura por medio del flujo de calor que atraviesa los fluxímetros y cuyo valor es proporcional a la f.e.m. E_1 que hemos denominado cero experimental ($\dot{q}=E_1/c$). En una transición de fase de segundo orden E_1 permanecerá constante en los alrededores de la transición, ya que la velocidad de enfriamiento o calentamiento es constante y no hay calor de transición puesto en juego durante el cambio de fase. Por el contrario en una transición de fase de primer orden, aún siendo constante la velocidad de enfriamiento o calentamiento, este cero experimental presenta una anomalía en los alrededores de la transición; como consecuencia del calor de transición.

Evidentemente, recordando que para la medida de calor específico se requiere un estado cuasiestacionario conseguido al aplicar una potencia constante en las resistencias t_1 y t_2 , las medias de calor específico no serán válidas cuando el cristal esté generando o absorbiendo el calor de transición ya que se romperá dicho estado cuasiestacionario. Sin embargo la determinación simultánea de E_1 y del calor específico permitirá detectar los datos erróneos de c y eliminarlos de la medida pudiendo obtenerse así el calor específico real.

3.1.1 Descripción del cristal

La muestra que vamos a estudiar, cedida por el Dr. M. Koralewski del Instituto de Física de la Universidad Adam Mickiewicz de Poznan (Polonia), es un cristal de KH_2PO_4 deuterado (DKDP). Con el trabajo publicado que relaciona la temperatura de transición con el grado de deuteración ¹⁷ y con la temperatura medida en este trabajo, estimamos que el grado de deuteración es aproximadamente el 80%. El cristal está cortado paralelo al eje Z formando un ángulo de 45° con el eje X e Y, es decir, la cara es perpendicular a la dirección cristalográfica [110]. La muestra pesa 0,66g, presenta sección circular de 10,5 mm de diámetro y 3,02 mm de espesor.

3.1.2 Calor específico y flujo de calor, enfriando y sin tensión uniaxial

Se ha medido, enfriando a una velocidad constante de 0,06 K/h, el cero experimental E_1 y el calor específico c . Siguiendo el método de medida, se aplica una corriente en las resistencias t_1 y t_2 de 4 mA ($4,5 \times 10^{-4}$ W) durante 10 minutos (0,27 J), que produce un incremento de temperatura en el cristal de 0,03 K, y se considera un tiempo de relajación de vuelta al equilibrio de 10 minutos cuando cesa la potencia aplicada.

De acuerdo con el método de medida y el tiempo de relajación del sistema, se obtendrá una medida de cero (E_1) y una de calor específico cada 20 minutos, que a la velocidad de enfriamiento de 0,06 K/h, corresponde una medida cada 0,02 K.

En la figura 15, se representa, a temperaturas muy cercanas a T_c , el flujo de calor ($\dot{q} = E_1/\alpha$) obtenido a partir del cero experimental E_1 . Se observa que existe un amplio rango de temperatura en el que este flujo de calor permanece constante y sólo refleja el flujo de calor debido al régimen de enfriamiento establecido que es proporcional a la evolución de la temperatura del cristal en el tiempo ($E_1 \propto \partial Q/\partial t = mc\delta T_m/\delta t$, siendo T_m la temperatura de la muestra). En un intervalo de temperatura de 0,15 K (207,85 - 208,00 K), este flujo de calor que atraviesa los fluxímetros presenta un máximo acusado, esto sólo es posible si debido al cambio de fase se genera un calor en la propia muestra. El área bajo esta curva es proporcional al calor latente. Dado que hay pocos puntos, no podemos por el momento conocer con exactitud la forma de dicha curva por lo que no calcularemos aquí este calor de transición. Se confirma de esta forma que la transición de fase es de primer orden.

En la figura 16 se representa el calor específico obtenido en este rango de temperatura. En el mismo intervalo en el que se produce el máximo acusado del flujo de calor, el calor específico alcanza valores muy altos y presenta un doble máximo igual al encontrado anteriormente por Bantle²¹ y Strukov²². Con este primer análisis ya se pone de manifiesto que en la región en la que hay un flujo calor extra, las medidas de calor específico no son válidas. Haremos una serie de cálculos que enfatizarán este hecho. Estos datos de flujo de calor y de calor específico están representados frente a la temperatura llamada "del bloque", que es la obtenida por un termómetro colocado en el bloque calorimétrico, t_b .

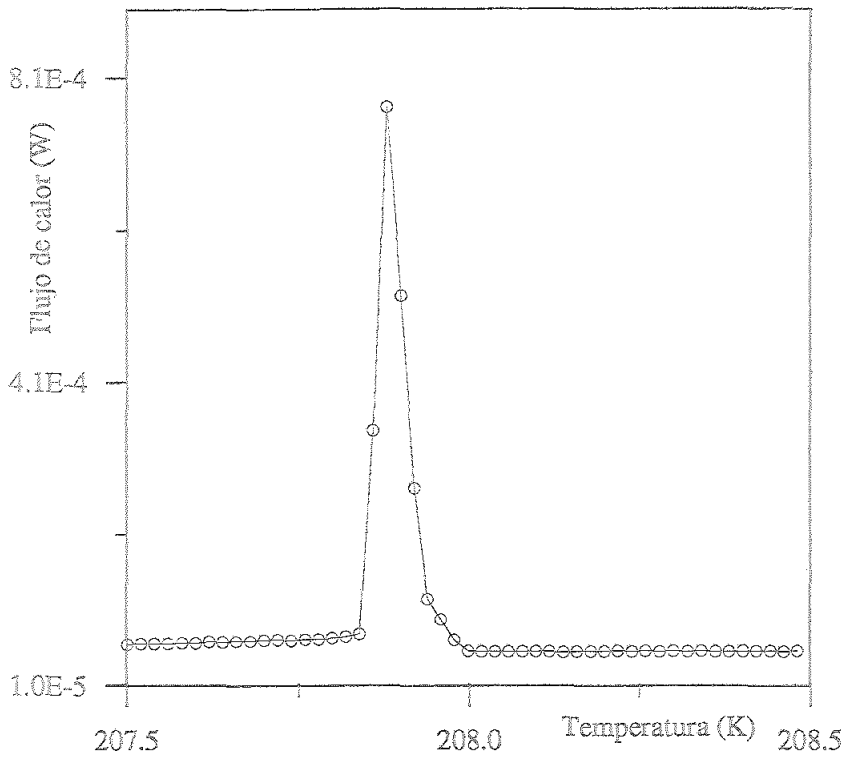


FIGURA 15. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.

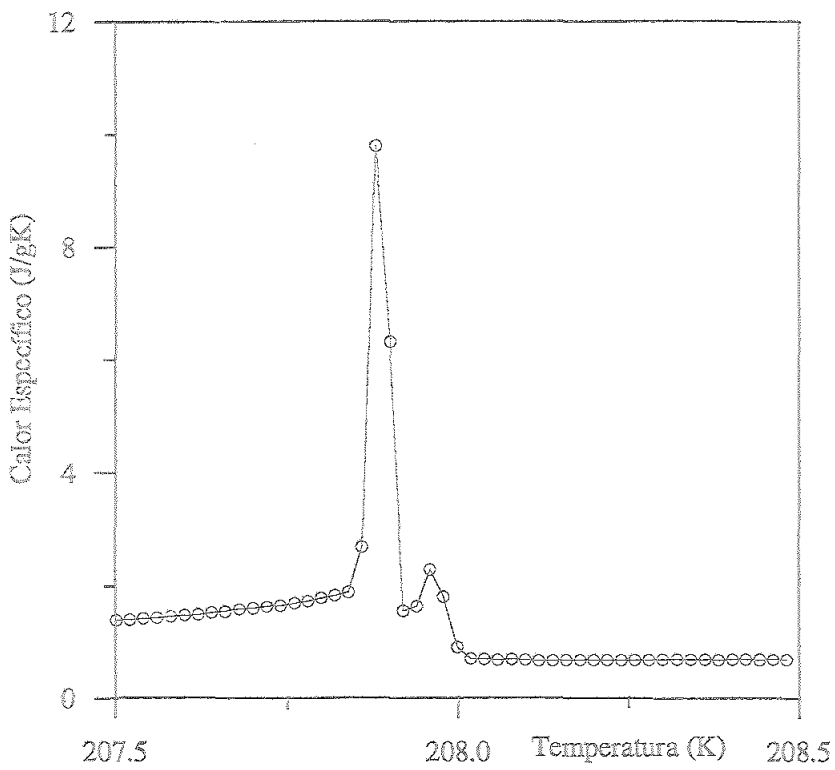


FIGURA 16. Calor específico frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.

Por otro lado, sabemos que para la medida de calor específico es necesario disipar una potencia constante, W , en las resistencias t_1 y t_2 . Hemos visto también que, en condiciones cuasiestacionarias de enfriamiento, esta potencia se emplea íntegramente en elevar la temperatura de la muestra, de manera que la diferencia entre la respuesta dada por los fluxímetros cuando la potencia está aplicada, E_0 y la respuesta sin la potencia aplicada, E_1 , es proporcional al incremento de temperatura que experimenta la muestra: siendo las curvas de E_0 y E_1 paralelas. Si cuando en la propia muestra se está produciendo un efecto disipativo, esto siguiera siendo así, las curvas de E_0 y E_1 deberían seguir siendo paralelas en todo momento, de modo que si a E_0 le restásemos un término proporcional al incremento de temperatura, $\Delta\theta$, que experimenta la muestra, ambas curvas coincidirían. Veámoslo en el siguiente esquema:

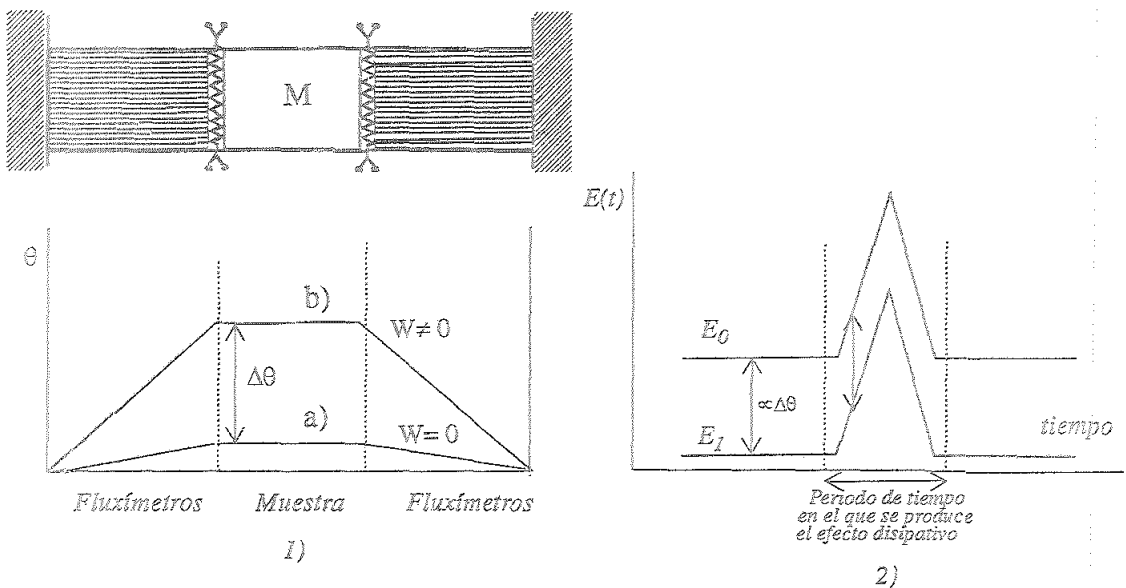


FIGURA 17. 1) Distribución espacial de la temperatura en el sensor en régimen cuasiestacionario de enfriamiento: a) cuando no se disipa en t_1 y t_2 , b) cuando hay disipación en ambas resistencias. 2) E_0 y E_1 frente al tiempo en el caso de que aunque se modifique el cero experimental E_1 , toda la potencia disipada en t_1 y t_2 se emplease en aumentar la temperatura de la muestra.

Este dato de E_0 puede darnos información adicional del proceso de cambio de fase. Analicemos qué ocurre experimentalmente en nuestro sistema. Representamos en la Figura 18 la magnitud experimental E_0 frente a la temperatura del bloque en un intervalo de temperatura próximo al cambio de fase. Siguiendo el método de medida, se obtiene una medida de E_0 cada 20 min (con un desfase de 10 min respecto a E_1). Observamos que sigue una curva análoga a la de E_1 anteriormente analizada. Sin embargo si la representamos junto a ésta, restándole a E_0 una cantidad proporcional a $\Delta\theta$ hasta que coincida con E_1 lejos de la transición, observamos que ambas curvas no

coinciden para todo el intervalo de tiempo en el que se produce el cambio de fase, figura 19.

En esta figura se observan tres zonas de distinto comportamiento: a) y d) es una zona alejada de la transición por lo que la muestra está en un estado monofásico por lo que toda la potencia aplicada a t_1 y t_2 se emplea en elevar la temperatura de la muestra, b) en esta zona el incremento de temperatura que experimenta la muestra es más pequeño por lo que interpretamos que parte de la potencia se emplea en cambiar la fracción molar de ambas fases y c) E_0 y E_1 vuelven a coincidir por lo que interpretamos que la transición ya se ha producido, toda la muestra se encuentra ya en fase ferroeléctrica, sin embargo dado que anteriormente el sistema ha perdido el régimen cuasiestacionario de enfriamiento, en esta zona el sistema se encuentra relajando a dicho régimen por lo que tampoco se considerarán válidos los datos de calor específico obtenidos en esta zona.

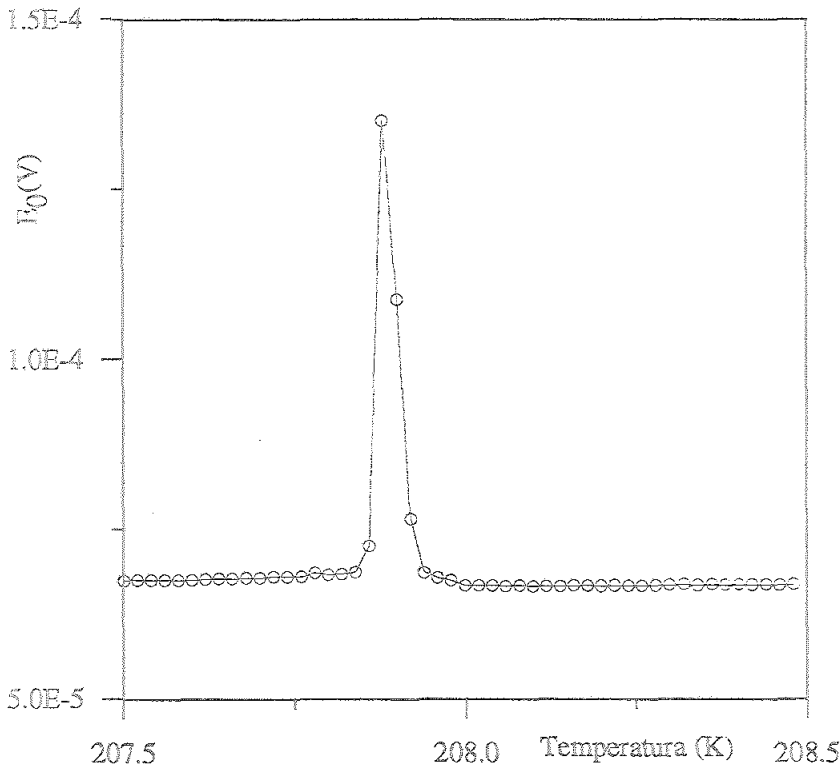


FIGURA 18. E_0 frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.

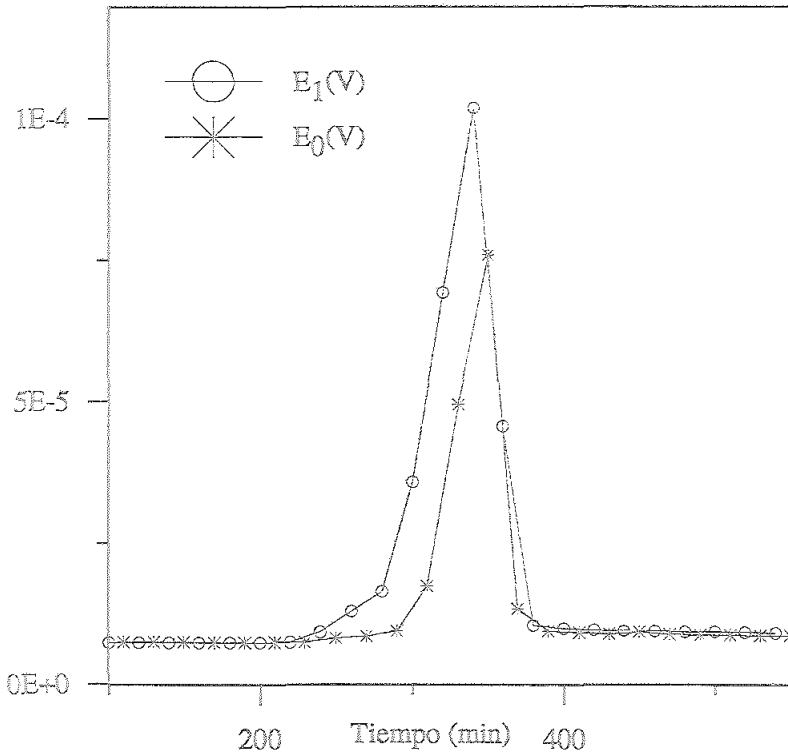


FIGURA 19. E_0 y E_1 , frente al tiempo, enfriando y sin tensión uniaxial.

Si siguiendo con el análisis de la transición de fase, vamos a calcular ahora la evolución en el tiempo de la temperatura real del cristal. Para ello vamos a recordar dos magnitudes de interés. Hemos llamado α , a la sensibilidad de los fluxímetros (relación entre la respuesta de los fluxímetros, f.e.m (V), y el flujo de calor que los atraviesa, \dot{q}) y β , a la resistencia térmica de los fluxímetros (relación entre el incremento de temperatura existente entre los extremos de los fluxímetros, ΔT , y el flujo de calor \dot{q} que provoca). Estas magnitudes están previamente calibradas (Capítulo "Calibraciones").

Teniendo en cuenta estas dos magnitudes podemos calcular la temperatura a la que realmente se encuentra el cristal en cualquier instante o, al menos, la temperatura de la cara unida a la soldadura interna de los fluxímetros (soldadura más cercana a la muestra, figura 5). Conocido el cero experimental, podemos calcular el flujo de calor que atraviesa a los fluxímetros $\dot{q} = E_1 / \alpha$. Conocido éste podemos saber la diferencia de temperatura entre la soldadura de los fluxímetros unida al cristal y la soldadura unida al bloque; $\Delta T = \beta \times \dot{q}$. Conocida la temperatura del bloque, podemos saber la temperatura de la soldadura unida al cristal y considerarla como la temperatura media a la que se encuentra el cristal.

Hechos estos cálculos obtenemos la temperatura llamada del cristal. En la figura 20, representamos en línea continua la temperatura del bloque frente al tiempo y con estrellas unidas por línea continua la temperatura del cristal. Representamos en la misma gráfica el flujo de calor. Vemos que lejos de la transición las temperaturas del bloque y del cristal siguen líneas paralelas, algo menor lógicamente la del bloque (una diferencia de 10^{-3} K). Se observa también que existe un intervalo de tiempo en el cual la temperatura de la muestra se estabiliza. Vemos con referencia al flujo de calor que este intervalo es en el que se está produciendo la transición de fase y el calor de transición. Durante el cambio de fase la temperatura de la muestra permanece constante, de esta forma podemos saber la temperatura de transición: 207,93 K con una dispersión de 4 milésimas de kelvin y un error absoluto estimado de ± 2 centésimas. Después de esta zona el sistema relaja hasta su situación de equilibrio.

La pendiente de la curva del flujo de calor es constante y está relacionada con la velocidad de enfriamiento por lo que, en principio, podría depender de ella.

Este primer resultado nos pone de manifiesto que al enfriar cuasiestáticamente (0,07 K/h), la fase ferroeléctrica-ferroelástica (que se está formando) y la fase inicial paraeléctrica coexisten en equilibrio durante un intervalo de tiempo de 80 min.

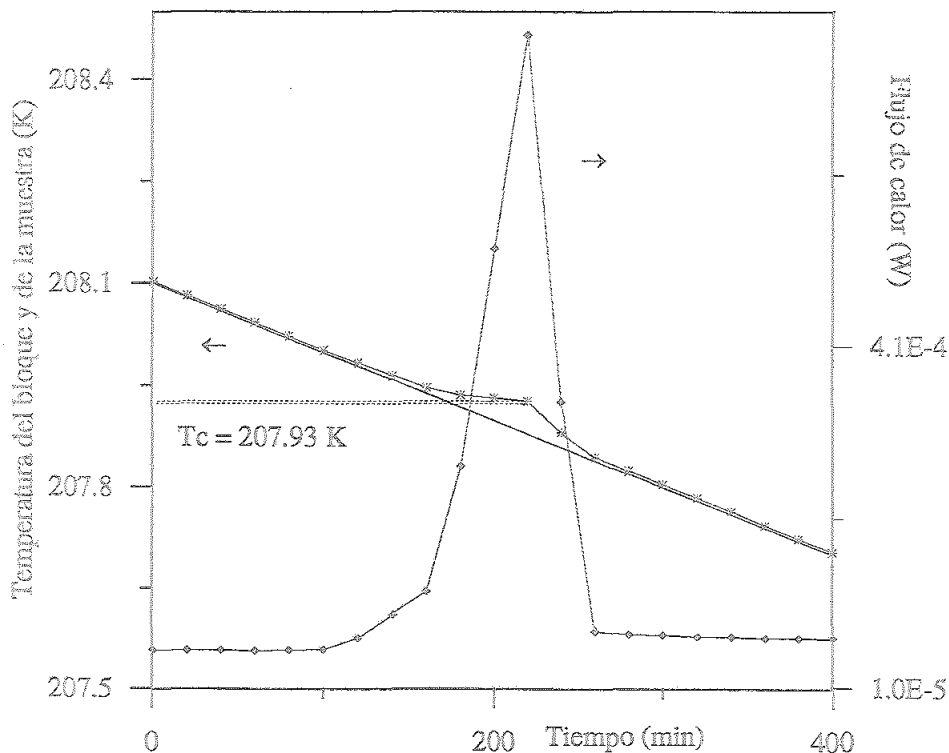


FIGURA 20. Temperatura del bloque y del cristal junto a flujo de calor, enfriando y sin tensión uniaxial.

Si representamos el calor específico en función de la temperatura del cristal, figura 21, vemos que hay cuatro puntos que han sido obtenidos a la misma temperatura, y un quinto que corresponde al momento en el que el sistema se encuentra relajando al equilibrio. Es decir estos datos se han medido cuando el cristal cambia de fase a temperatura constante. Dichos valores no son reales y no pueden considerarse como calor específico de equilibrio. Por tanto, a pesar de que el dato más alto obtenido experimentalmente es de 10 J/gK, el valor más alto correspondiente a calor específico real o de equilibrio es 2 J/gK.

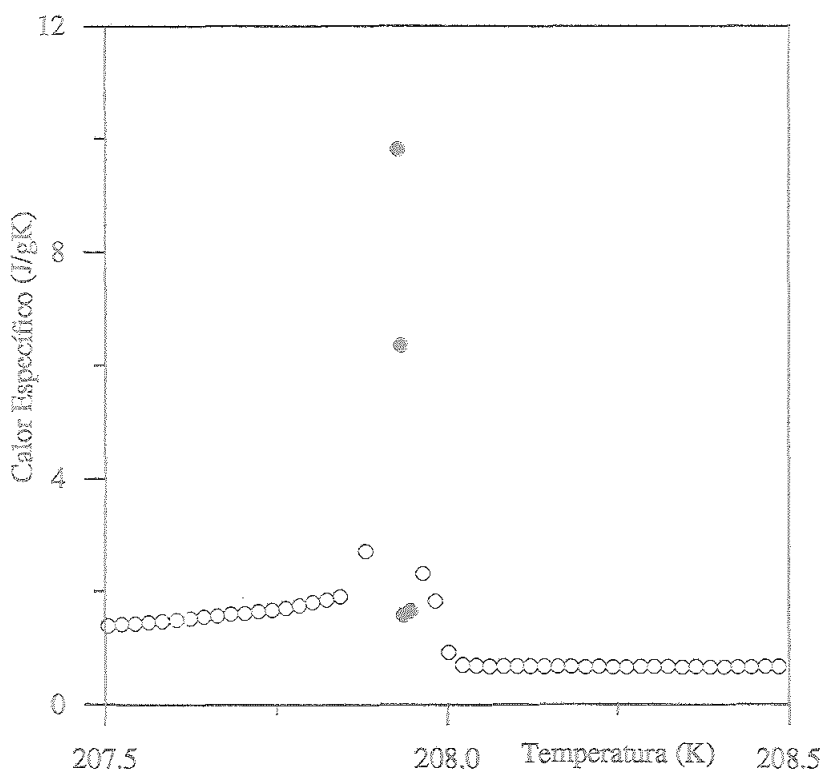


FIGURA 21. Calor específico frente a la temperatura del cristal, enfriando y sin tensión uniaxial.

Se ha puesto de manifiesto que hay un intervalo de tiempo en el que el cristal está cambiando de fase a temperatura constante y que en esa zona no es posible la medida de calor específico, o mejor dicho, los valores del calor específico están afectados por la variación del calor latente. En este sentido, hay trabajos anteriores, usando calorimetría de flujo, de la medida del calor específico y del flujo de calor disipado por un cristal de LATGS cuando se aplica un campo alterno en la muestra¹⁰. En estas condiciones la muestra presentaba un calor específico anómalo: cuando se producía el efecto disipativo, el calor específico presentaba, respecto a la muestra sin

campo alterno aplicado, un descenso y después un aumento acusado, en cierta manera análogo al doble máximo aparecido en nuestras medidas.

En dicho trabajo se demostró que en condiciones en las que un flujo de calor es generado en la muestra, el calor específico que se obtiene en las medidas, c^* , es igual al calor específico de equilibrio, c , (cuando no hay dicha disipación) más un término proporcional a la derivada con respecto a la temperatura de la potencia disipada, es decir:

$$C^* = C + A \frac{d\dot{q}}{dT} + \dots$$

donde A es una constante, inversamente proporcional a la difusividad del material. Con este resultado se obtiene que, cuando la derivada de la f.e.m., que constituye el cero experimental del calorímetro, es negativa se produce un dato de calor específico menor que el real. Al cambiar la curvatura de dicha f.e.m., el calor específico tiene un término añadido, obteniéndose un calor específico mayor que el real.

En nuestra experiencia no podemos aplicar estrictamente la ecuación anterior ya que la naturaleza del efecto disipativo es diferente y por tanto las consideraciones teóricas realizadas hasta llegar a dicha ecuación no son válidas aquí. Además el intervalo de temperatura en el que aparece el efecto disipativo es extremadamente más pequeño, 0,15 K, frente a los 10 K de aquella experiencia, por lo que no conocemos con exactitud la forma de cero como para estudiar su curvatura y además la derivada respecto a la temperatura carece de precisión, sobre todo en el intervalo en el que la temperatura de la muestra es aproximadamente constante. Sin embargo a pesar de estas diferencias, el efecto es el mismo cuantitativamente. Cuando \dot{q} aumenta con T ($d\dot{q}/dT < 0$) se obtiene un descenso en el calor específico, que dará lugar al mínimo que se observa en las medidas y cuando $d\dot{q}/dT > 0$ se obtiene un gran aumento. Explicando así el doble máximo aparecido.

En consecuencia, esto confirma que los datos de c obtenidos en este intervalo de temperatura (207,85 y 208,00 K) no corresponden al calor específico de equilibrio del DKDP.

Para analizar la curva de calor específico de equilibrio del cristal DKDP eliminamos los datos señalados en negro en la figura 21 y representamos los demás datos en una escala adecuada y en un amplio rango de temperatura, figura 22.

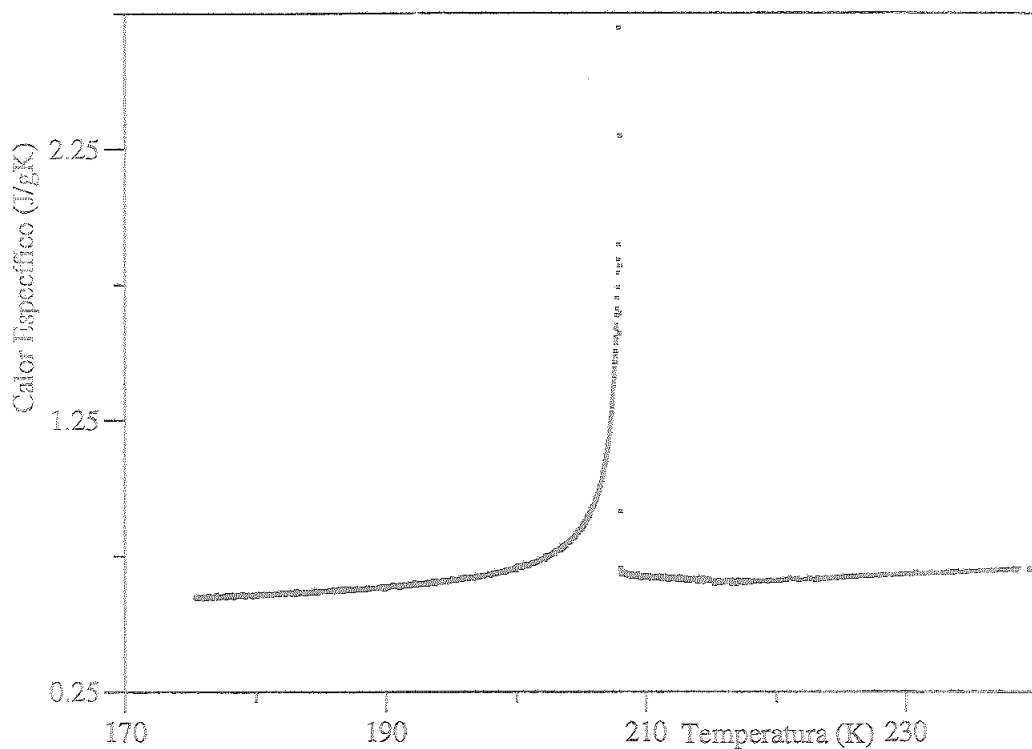


FIGURA 22. Calor específico de equilibrio frente a la temperatura, enfriando y sin tensión uniaxial.

Con el fin de analizar la dependencia de c con la temperatura, debemos encontrar algún método, ya sea teórico o empírico, mediante el cual podamos sustraer de la capacidad calorífica total, la parte debida a las vibraciones de la red, c_B . Esta búsqueda conlleva siempre una suposición y ha preocupado mucho a los autores anteriores, ya que si se hace incorrectamente las conclusiones a las que se llega de la dependencia de $c - c_B$ con T pueden ser erróneas. Reese, con buenos valores de calor específico para el cristal KDP calculó una línea de base de dependencia cuadrática y supuso que era la misma que para el DKDP ¹⁴.

En nuestro estudio escogeremos los datos muy alejados de la temperatura de transición (T_{max}) y ajustaremos empíricamente tres dependencias usadas normalmente en la bibliografía ^{36- 37}: 1) $c_B = A + B \times T$, 2) $c_B = A + B \times T + C \times T^2$ y 3) $c_B = A + B/T$.

Observamos en la figura 23 que el ajuste 1) no es bueno para los datos $T > T_{max}$; los ajustes 2) y 3) son buenos para $T \gg T_{max}$, sin embargo con el ajuste 3) Δc aumenta cuando disminuye T , hecho que en principio carecería de sentido físico. De

cualquier forma en el rango que estudiaremos, $190 - T_{\max}$, ambos ajustes coinciden. Por esta razón los cálculos posteriores se realizarán con el ajuste 2) quedando:

$$c_B = -0,1714 + 5,26 \times 10^{-3} \times T - 6,722 \times 10^{-6} \times T^2$$

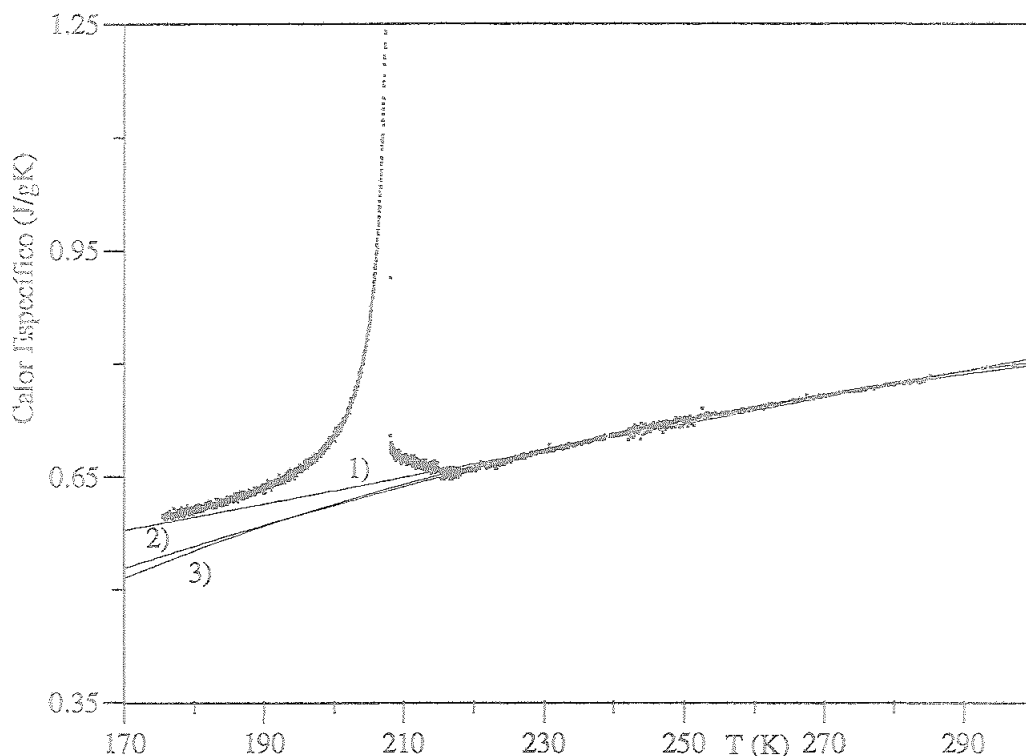


FIGURA 23. Intento de ajuste de la línea de base 1) $c_B = A + B \times T$, 2) $c_B = A + B \times T + C \times T^2$ y 3) $c_B = A + B/T$.

Análisis para $T > T_{\max}$

Es de destacar la cola de aproximadamente 10 K por encima de T_{\max} . Esto no está en contradicción con las medidas de Strukov²² que no obtuvo dicha cola, ya que si representamos nuestras medidas en la misma escala que las suyas vemos que coinciden, figura 24. En la misma figura que la de Strukov está también representada la curva obtenida por Bantle²¹ en la que se observa de nuevo el doble máximo en los alrededores de la temperatura de transición.

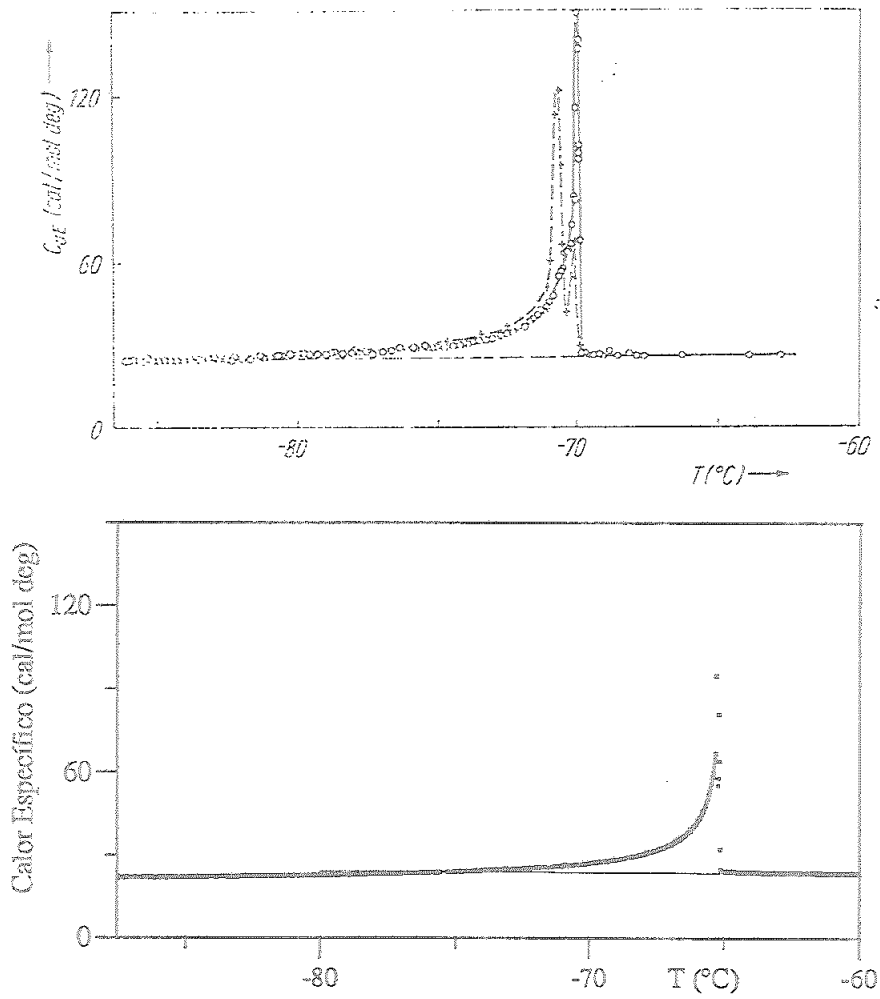


FIGURA 24. Calor específico del cristal DKDP obtenido por: a) Strukov (1968) y Bantle (1942). b) Nuestras medidas en la misma escala que las de Strukov.

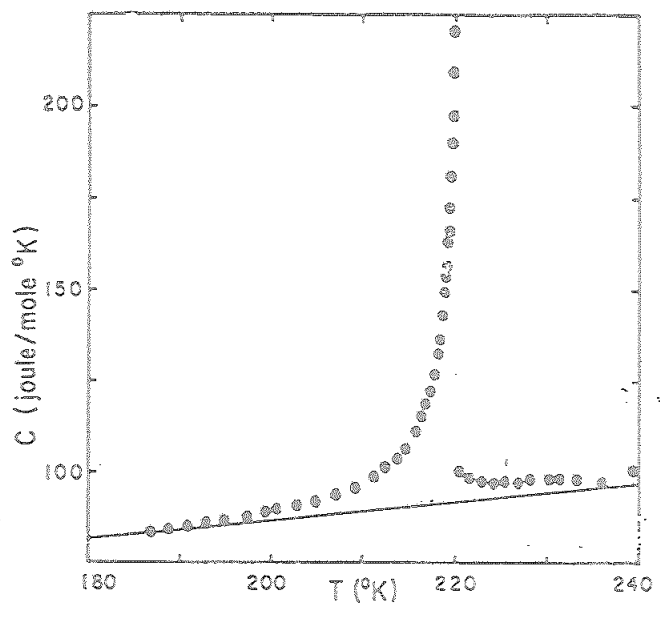


FIGURA 25. Calor específico del cristal DKDP obtenido por Reese (1968).

Reese ¹⁴ obtenía una cola similar (figura 25), sin embargo no llevó a cabo ningún análisis, argumentando que la incertidumbre en c_B afectaba mucho a los datos para $T > T_{max}$, ya que la diferencia ($c - c_B$) es pequeña y por tanto el error cometido podía ser grande. Suponiendo válida la línea de base tomada por nosotros, podemos realizar el análisis correspondiente, aunque teniendo en cuenta la consideración de Reese, podrá estar siempre sometida a crítica.

Recordamos que en la fase simétrica, debido a las fluctuaciones del parámetro de orden, el exceso de calor específico, Δc , a temperaturas no muy cercanas a T_c sigue una dependencia logarítmica con la temperatura. Se representa en la figura 26 $\Delta c/T^2$ frente a $\log[(T - T_{max})/T_{max}]$. Observamos, a pesar de la dispersión, que la dependencia es lineal. Este tipo de singularidad logarítmica también aparece en las medidas de Reese para el cristal KDP ³⁶ y de E. Salje ³⁷ para el fosfato de plomo $Pb_3(PO_4)_2$.

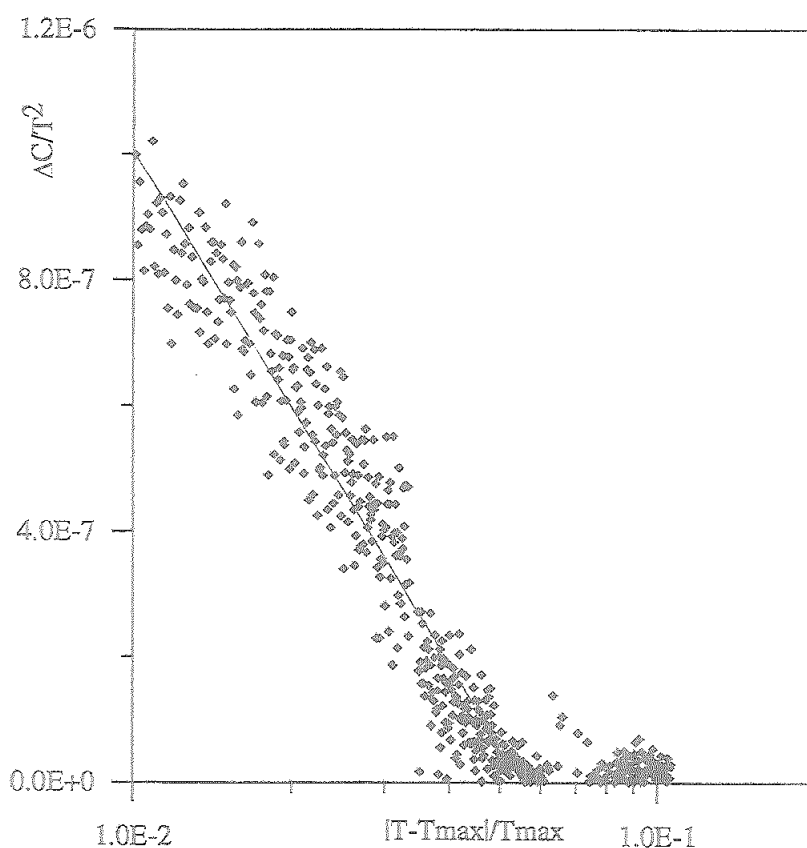


FIGURA 26. $\Delta c/T^2$ frente a $\log[(T - T_{max})/T_{max}]$. Se obtiene una dependencia logarítmica en la fase simétrica.

Análisis para $T < T_{\max}$

Recordamos que la dependencia del calor específico con respecto a la temperatura obtenida a partir de la teoría de Landau con un potencial 2-4-6 con $B < 0$, como corresponde a una transición de fase de primer orden, está dada por:

$$G(T, Q) = \frac{1}{2}A(T - T_c)Q^2 + \frac{1}{4}BQ^4 + \frac{1}{6}CQ^6$$

$$\Delta c = \frac{A^2 T}{2\sqrt{B^2 - 4AC(T - T_c)}} \quad [9]$$

Con el fin de comprobar si nuestros resultados se ajustan a dicha teoría, representamos en la figura 27 $(T/\Delta c)^2$ frente a T . Se obtiene un buen ajuste lineal a partir de 4 K por debajo de la temperatura de transición.

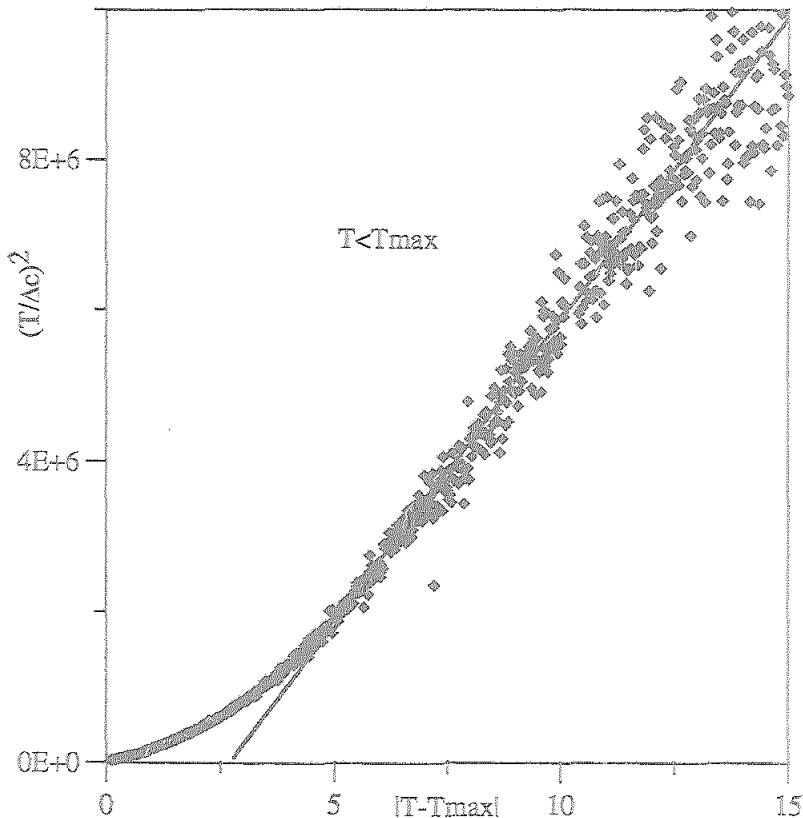


FIGURA 27. Intento de ajuste a la TCM de la parte singular de c

Se observa que la temperatura, según la teoría de Landau, a la que debería aparecer el máximo es menor que la obtenida en las medidas experimentales.

El hecho de que para temperaturas próximas a T_{\max} el comportamiento no siga la teoría clásica, puede entenderse considerando que cerca de la temperatura de transición el efecto de las fluctuaciones del parámetro de orden es mayor y puede

transición el efecto de las fluctuaciones del parámetro de orden es mayor y puede esperarse una dependencia logarítmica. Reese y May ¹⁴ intentaron un ajuste para $|T - T_{\max}| < 1\text{K}$ tanto exponencial, con $\alpha \neq 0,5$, como logarítmico. Aunque no llegaron a una conclusión clara, se inclinaron por el ajuste logarítmico. Podemos ver los resultados de dichos autores en la figura 28.

Intentamos con nuestros datos un ajuste análogo al de dichos autores en el intervalo $|T - T_{\max}| < 1\text{K}$. Representamos en este intervalo $\log \Delta c$ frente a $\log(T - T_{\max})$ e Δc frente a $\log(T - T_{\max})$, figura 29. Claramente, en este intervalo de temperatura, nuestros resultados se ajustan mucho mejor a una dependencia logarítmica que a una dependencia exponencial, confirmando de esta forma las conclusiones previas.

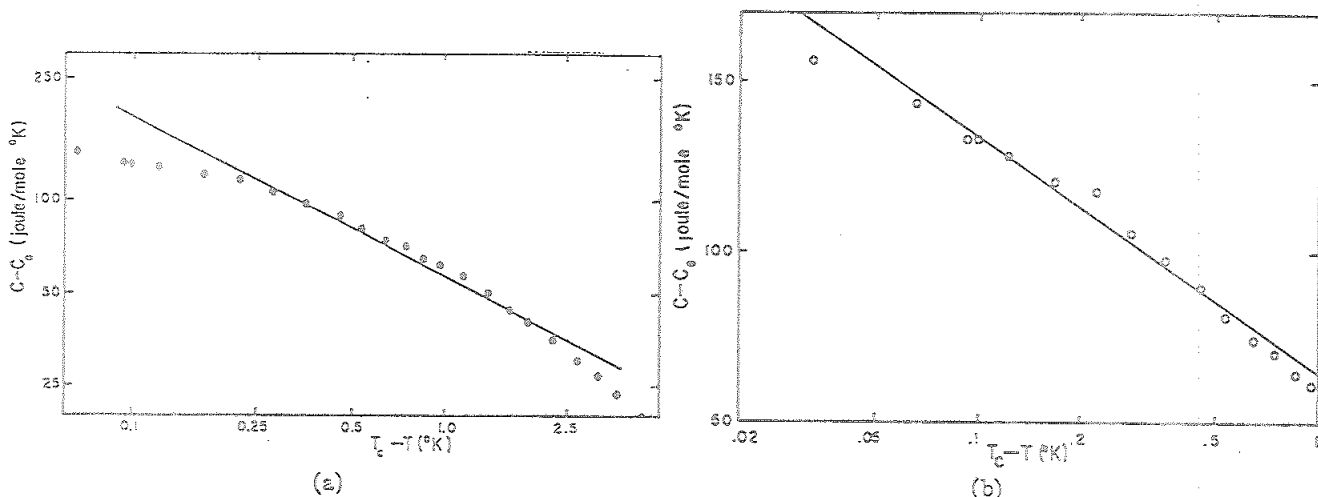


FIGURA 28. Divergencia a) exponencial y b) logarítmica obtenida por Reese (1968)

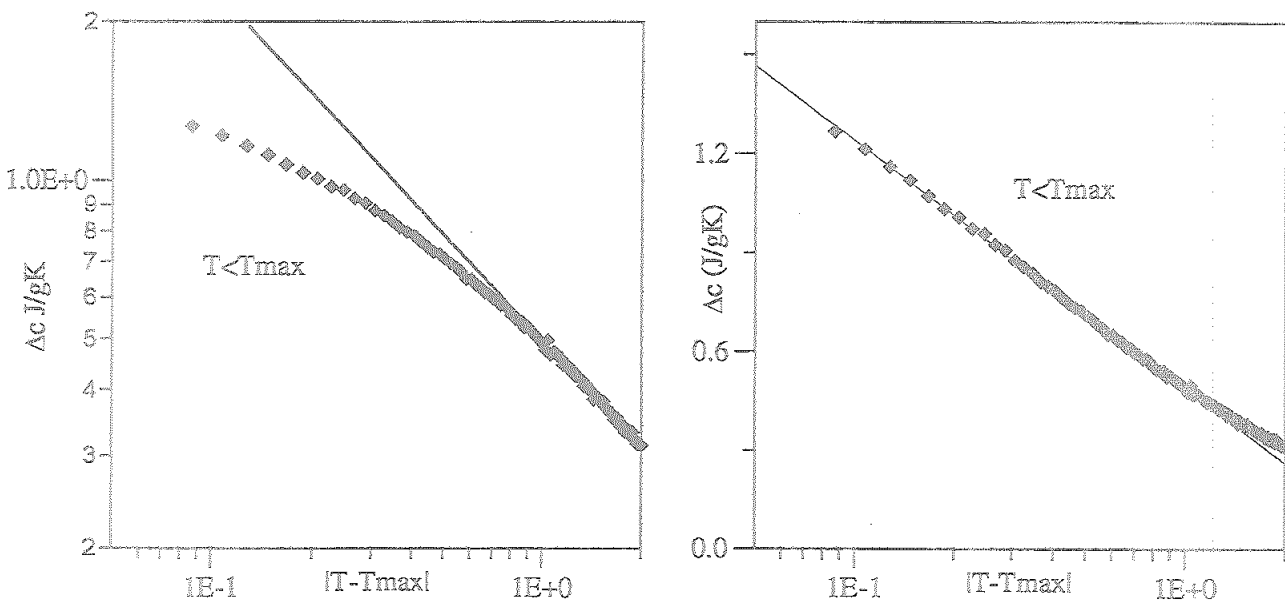


FIGURA 29. Divergencia a) exponencial y b) logarítmica obtenida con los datos de calor específico de equilibrio.

3.1.3 Calor específico y flujo de calor, calentando y sin tensión uniaxial

Realizamos otra experiencia con el mismo cristal, partiendo ahora de la fase ferroelástica-ferroeléctrica a 175 K y calentamos a velocidad constante de 0,08 K/h sin tensión uniaxial aplicada. Los valores de las magnitudes de partida para la medida de calor específico son las mismas que las consideradas enfriando ($I=0,04$ A y $\tau=10$ min). Se reproducen en esta parte todas las medidas y los cálculos anteriores.

En las figuras 30 y 31 se representa el flujo de calor obtenido a partir del cero experimental E_1 y el calor específico frente a la temperatura del bloque, en un rango pequeño y cercano a la temperatura de transición.

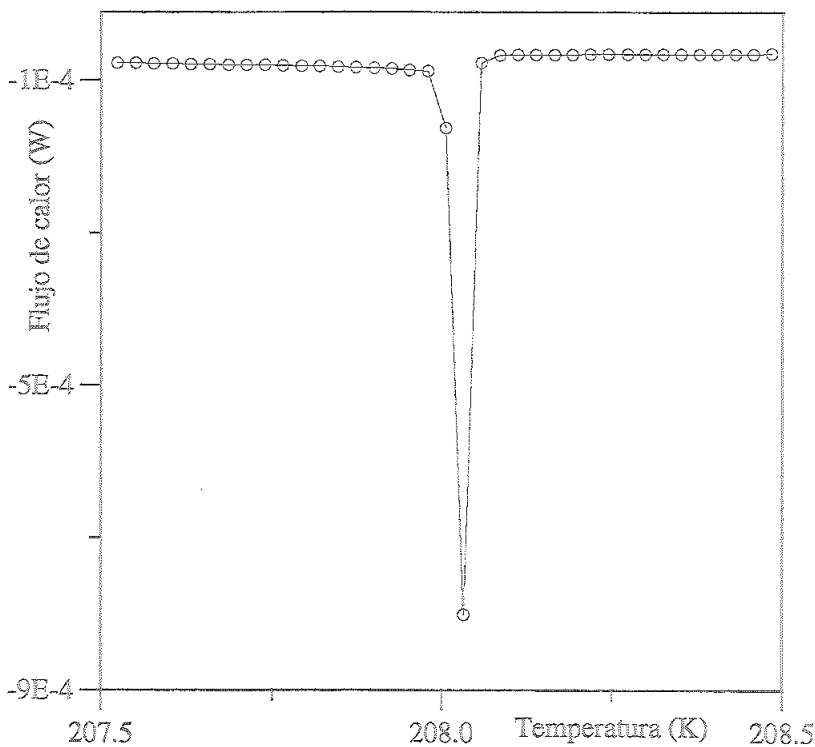


FIGURA 30. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, calentando y sin tensión uniaxial.

Ahora los valores de E_1 son negativos, puesto al aumentar la temperatura el sentido del flujo de calor es desde el bloque hacia la soldadura interna de los fluxímetros, y en el momento de la transición el calor es absorbido por la muestra por lo que lleva el mismo sentido.

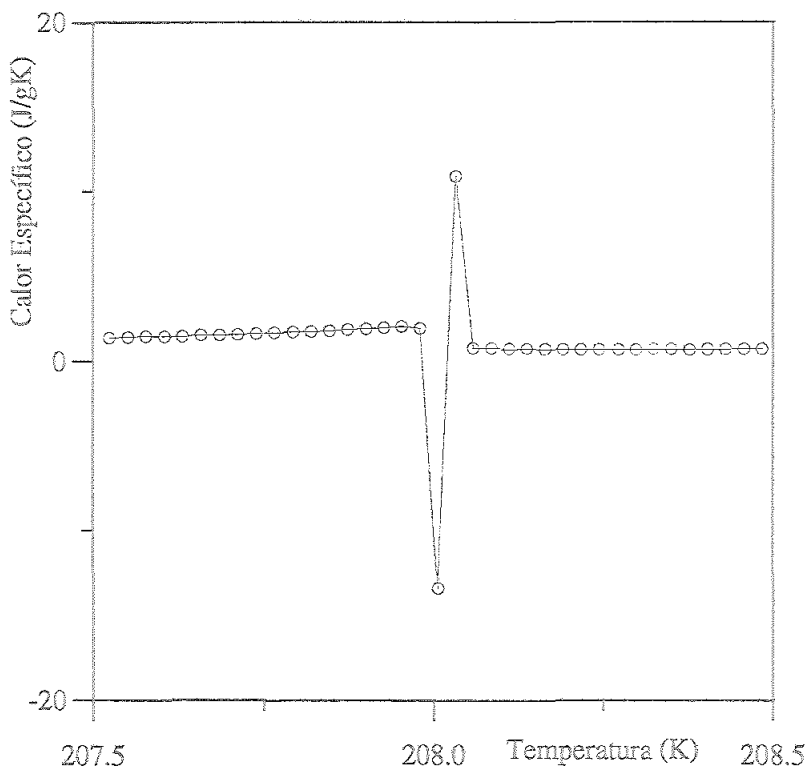


FIGURA 31. Calor específico frente a la temperatura del bloque, calentando y sin tensión uniaxial.

Si comparamos este flujo de calor y el calor específico con los obtenidos enfriando (figuras 15 y 16) se observa que el rango en el que se produce la transición es menor que enfriando, 0,08 K, que según la velocidad de enfriamiento corresponde a 1 h; más adelante veremos que esto es consecuencia de la distinta dinámica con la que se lleva a cabo la transición. Al igual que enfriando, no vamos a calcular con estos datos dicho calor de transición.

La forma del calor específico en este rango de temperaturas vuelve a ser poco habitual y sin sentido físico ya que aparece un valor negativo y muy alto. Seguiremos el mismo análisis realizado anteriormente para demostrar que son como consecuencia del calor absorbido por el cristal durante la transición, por lo que no corresponden al calor específico.

Calculamos, según el procedimiento ya descrito, la evolución de la temperatura de la muestra en los alrededores de la transición, Figura 32. En este caso la fase ferroeléctrica se mantiene a temperaturas superiores a la de transición encontrada anteriormente ($T_0 = 207,93$ K) aunque posteriormente la temperatura de la muestra decrece hasta 207,96 K absorbiendo el calor de transición. Esto se atribuye al paso por

estados metaestables y una transición brusca, sin equilibrio entre fases. Estas conclusiones se confirmarán posteriormente.

Respecto de la histéresis térmica hay que destacar que si tenemos en cuenta la diferencia entre los máximos del calor específico enfriando y calentando esta histéresis es de 0,14 K, sin embargo el cálculo de la temperatura de la muestra pone de manifiesto que la histéresis es como máximo de 0,03 K.

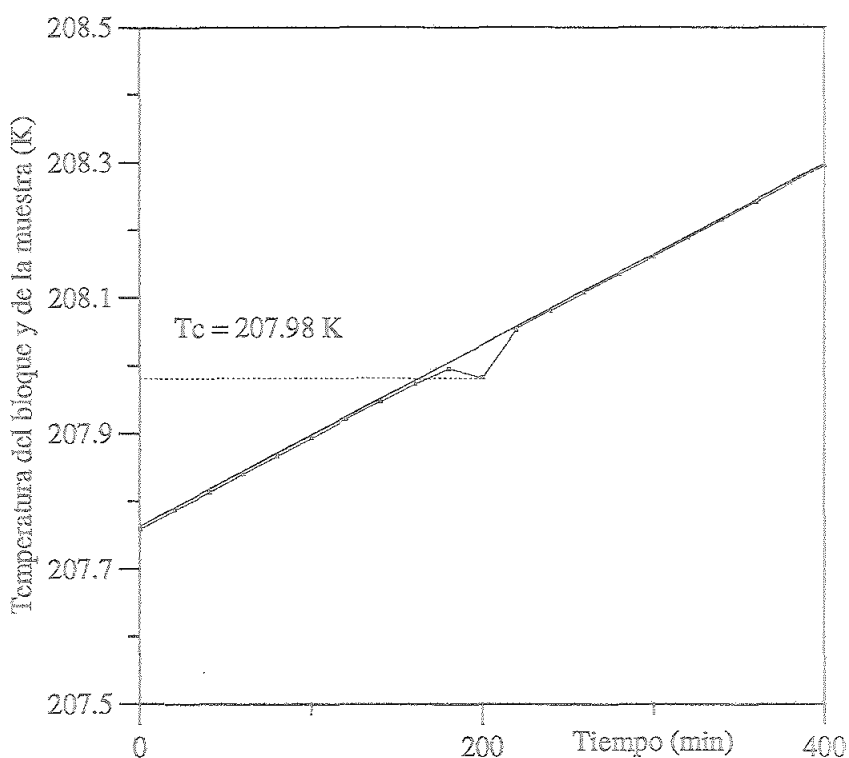


FIGURA 32. Temperatura de la muestra frente al tiempo, calentando y sin tensión uniaxial.

Si representamos el calor específico frente a la temperatura de la muestra (figura 33), se observa que los datos obtenidos cuando el cristal se enfría (señalados en negro) son erróneos, obtenidos fuera del equilibrio, y serán eliminados en lo sucesivo. El valor más alto de calor específico en condiciones de equilibrio es 2 J/gK.

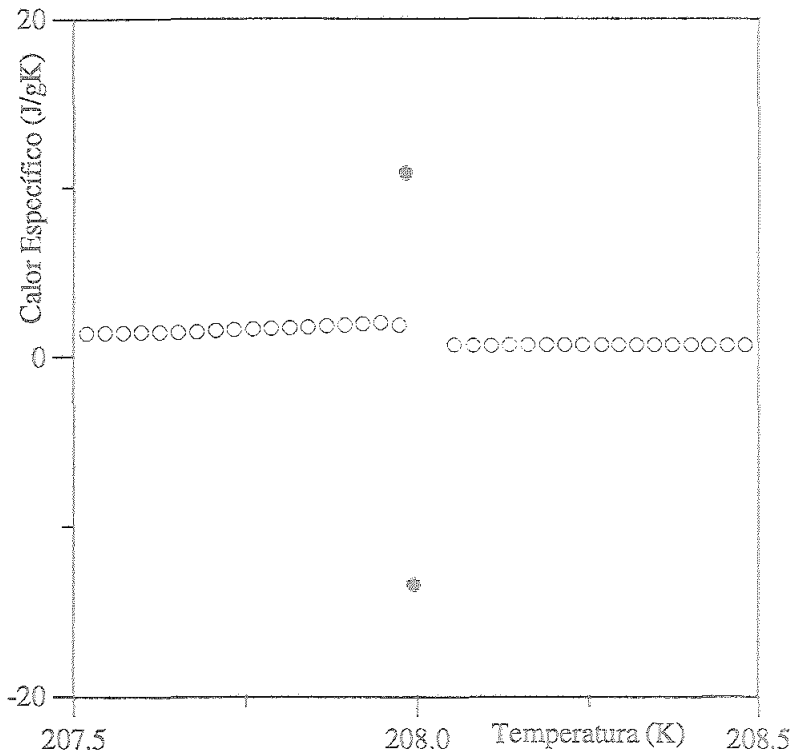


FIGURA 33. Calor específico frente a la temperatura del cristal, calentando y sin tensión uniaxial.

Representamos en la figura 34 el calor específico en un amplio rango de temperatura y en una escala adecuada en la que queden fuera los puntos eliminados anteriormente, representamos así, sólo calor específico obtenido en situación de equilibrio. En la misma figura están incluidos los datos obtenidos enfriando que analizamos anteriormente.

Llama la atención que la “cola” por encima de la transición abarca un rango de 30 K; mayor que la obtenida enfriando. Interpretamos que es debido a que siendo la fase paraeléctrica la estable en este rango de temperatura aún quedan dominios ferroeléctricos que no han terminado de reorganizarse. Será necesario un estudio más detallado para observar si deteniendo el régimen de calentamiento la curva de calor específico desciende hasta coincidir con la curva que se obtuvo enfriando.

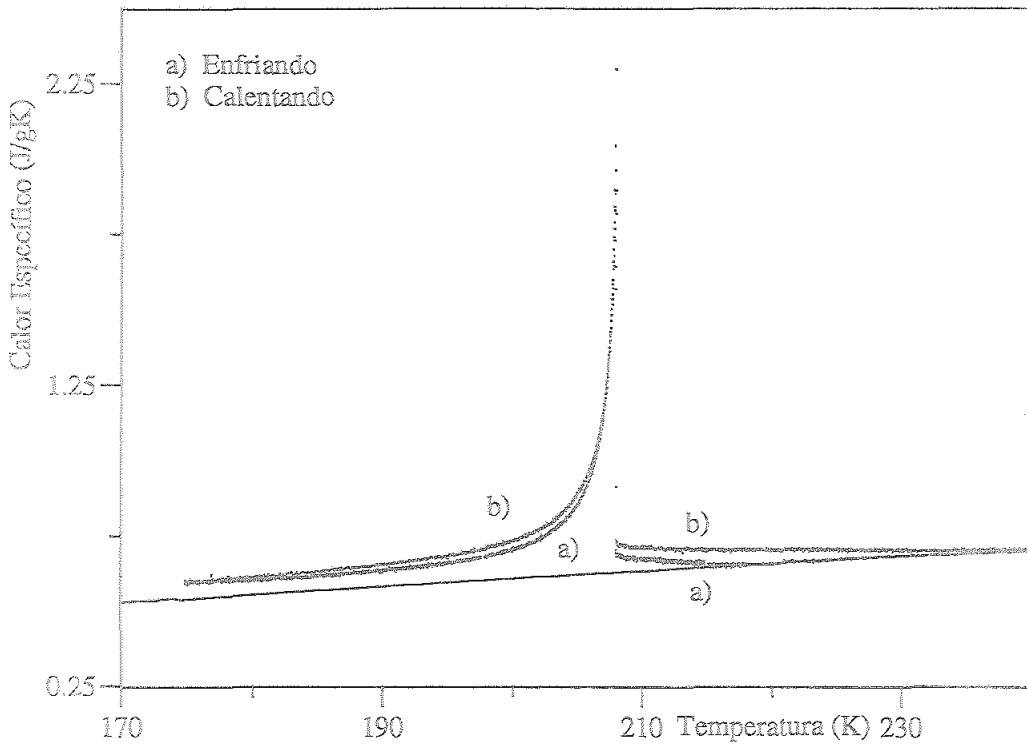


FIGURA 34. Calor específico frente a la temperatura, enfriando y calentando sin tensión.

Intentamos los mismos ajustes anteriores para estudiar la dependencia de la parte singular del calor específico con la temperatura. Representamos en las figuras 35, 36 y 37, $\Delta c/T^2$ frente a $\log[(T-T_{\max})/T_{\max}]$ para $T > T_{\max}$, para $T < T_{\max}$ $(T/\Delta c)^2$ frente a T para todo el intervalo $|T-T_{\max}|$ e Δc frente a $\log(T-T_{\max})$ en el intervalo $|T-T_{\max}| < 1\text{K}$ respectivamente.

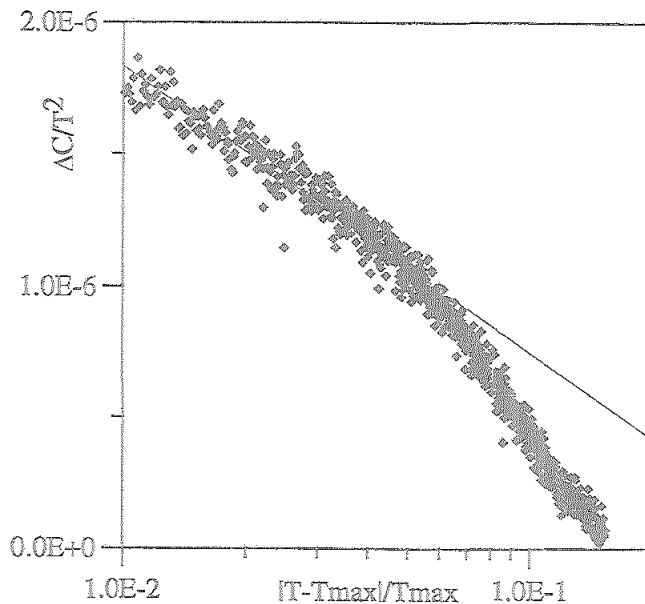


FIGURA 35. Dependencia logarítmica para $T > T_{\max}$

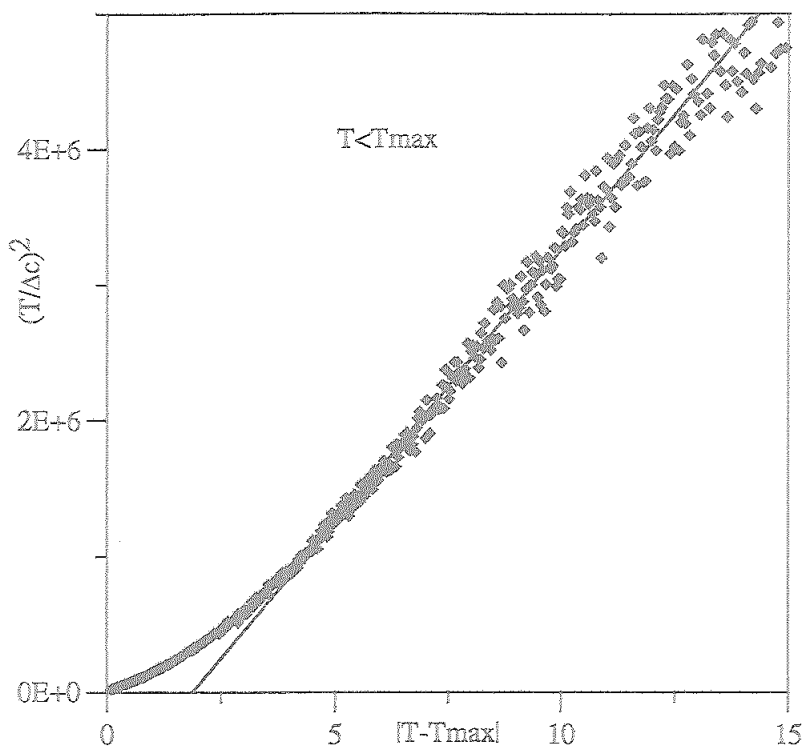


FIGURA 36. Para $T < T_{max}$ se cumple la TCM a partir de 4 K.

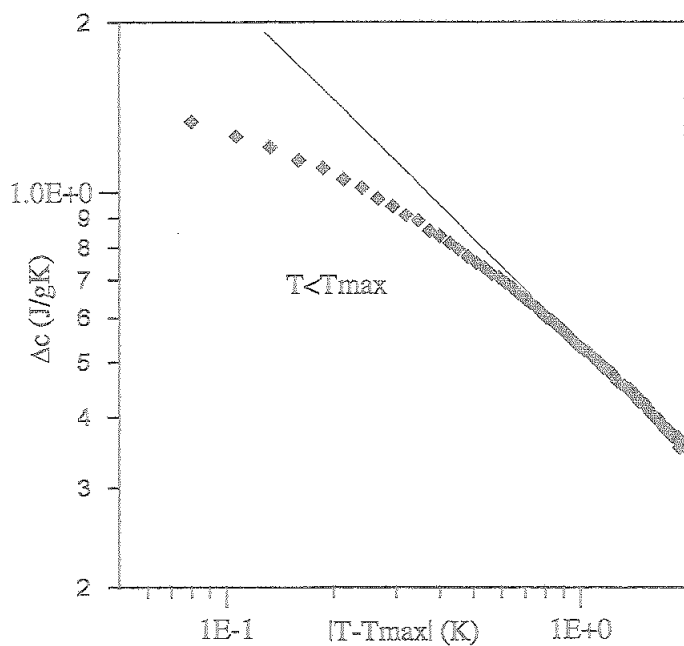


FIGURA 37. Para T muy próxima a T_{max} , la singularidad de c sigue siendo logarítmica con T .

Para $T > T_{max}$ se sigue cumpliendo la dependencia logarítmica en el mismo intervalo que enfriando. Sin embargo la cola a partir de 12 K no sigue el mismo comportamiento. Para $T < T_{max}$ las conclusiones son las mismas que enfriando.

3.1.4 Flujo de calor enfriando y sin tensión uniaxial. Calor latente

Para seguir con el análisis de esta transición de fase parece muy útil, dados los resultados anteriores, poder analizar con detalle la forma en la que se desarrolla el calor latente.

El calor latente es proporcional al área bajo la curva de flujo de calor que pasa a través de los fluxímetros. Esta magnitud, proporcional al cero experimental, se ha medido anteriormente junto al calor específico (obteniendo datos cada 20 min) y presentaba un máximo acusado en un intervalo, de temperatura del bloque, de 0,15 K. Ahora vamos a medir sólo este cero experimental, sin perturbar el sistema mediante la aplicación de la potencia que era necesaria para la medida de calor específico.

Partimos de una temperatura cercana al punto de transición y en la cual el sistema haya alcanzado una velocidad constante de enfriamiento, dejaremos evolucionar al sistema libremente, sin ninguna perturbación más que la debida al régimen de enfriamiento alcanzado. Medimos el cero experimental E_1 cada 15 segundos. Como la velocidad de enfriamiento es constante e igual a 0,07 K/h, obtendremos un dato en intervalos 3×10^{-4} K. Este flujo de calor ($\dot{q} = E_1/\alpha$) se representa en la Figura 38.

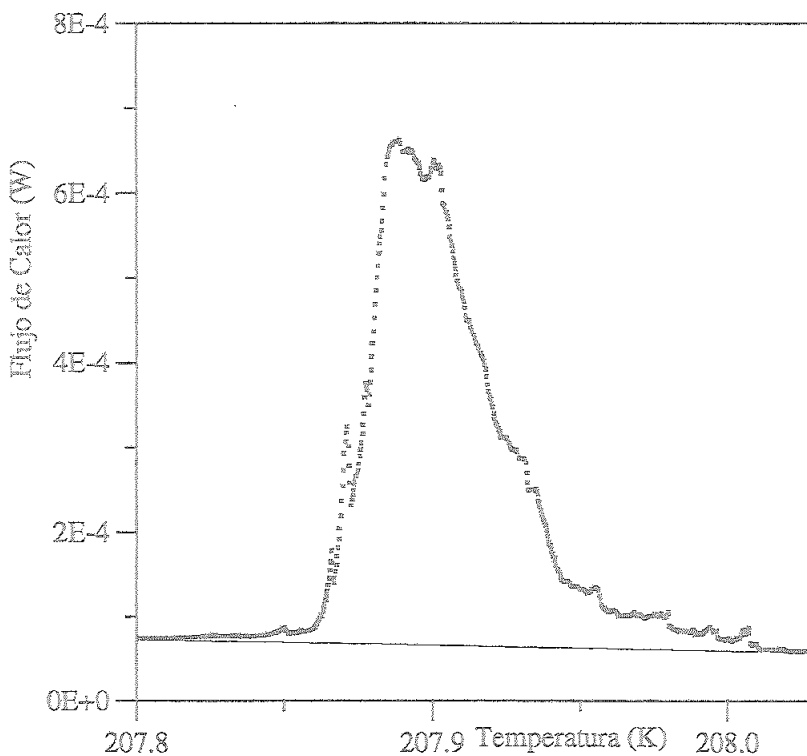


FIGURA 38. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.

Se observa de nuevo, que entre 207,85 y 208,02 K se produce una potencia disipada por el cristal. Esta potencia es debida al calor desarrollado durante el cambio de fase de primer orden. La integral de esta curva entre los puntos señalados es proporcional al calor latente.

$$L = Area(W \cdot med) \times \frac{15 \text{ s}}{1 \text{ med}} \times \frac{1}{0,66 \text{ g}} = 2,32 \text{ J/g} \quad [10]$$

Este calor latente está dentro del mismo orden de magnitud que los obtenidos previamente por Bantle ²¹ y por Reese ¹⁴ $L=2,84 \text{ J/g}$ y $L=2,99 \text{ J/g}$ respectivamente. La diferencia se explica en términos del menor grado de deuteración que posee nuestra muestra, hecho que también se pone de manifiesto en la diferencia de la temperatura de transición. El carácter de primer orden de esta transición se acentúa con el grado de deuteración con el que también aumenta la temperatura de transición.

Calculamos ahora la temperatura del cristal durante este tiempo. Los cálculos son los mismos que los realizados anteriormente, sólo que ahora, al tener mayor número de datos, podremos analizar con mayor detalle el resultado. La evolución de la temperatura del cristal en función del tiempo se representa en la Figura 39, en la que la línea continua representa la temperatura del bloque.

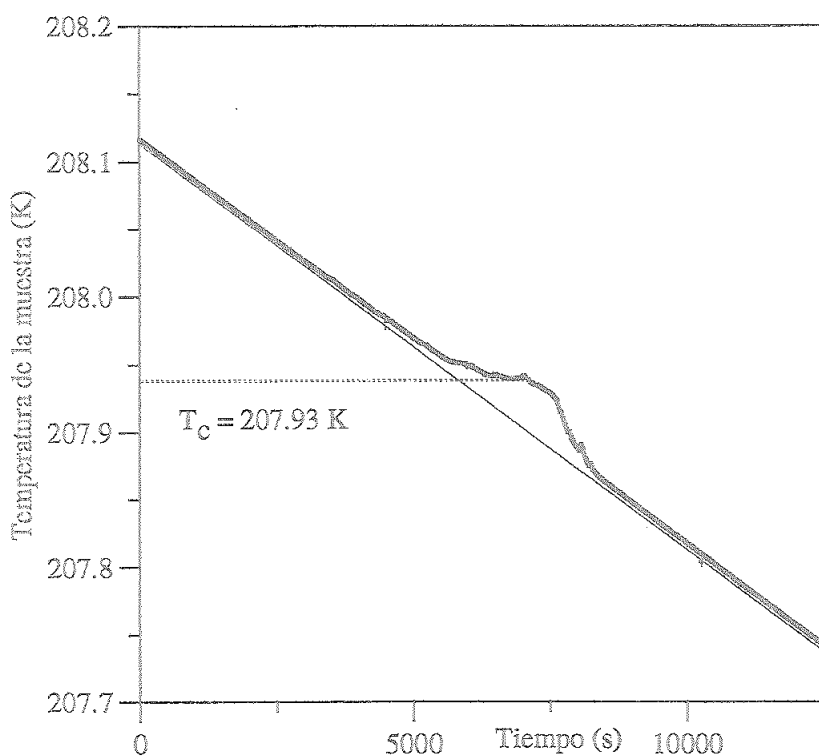


FIGURA 39. Evolución de la temperatura del cristal en el tiempo, enfriando y sin tensión uniaxial.

Observamos de nuevo que lejos de la transición el cristal evoluciona paralelamente al bloque, sin embargo, durante un intervalo de tiempo la temperatura del cristal permanece prácticamente constante con un error de milésima de kelvin.

Podemos afirmar por tanto, que el cambio de fase se realiza en equilibrio de coexistencia de fases. La temperatura de la transición está bien definida, es la temperatura a la cual el cristal permanece constante durante el cambio de fase, $T_c = 207,93$ K y que coincide exactamente con la obtenida anteriormente.

Observamos también, que la forma de la curva no es limpia, es decir, tiene pequeñas subidas y bajadas que son consecuencia de la dinámica de la transición. Al llevarse a cabo en equilibrio, se produce reorganizaciones de dominios de forma paulatina e irregular que dan lugar a dichas variaciones en el calor desarrollado.

3.1.5 Flujo de calor calentando y sin tensión uniaxial. Calor latente

Hagamos ahora el mismo estudio calentando. Partimos de 195 K y calentamos el bloque a velocidad constante de 0,07 K/h. Medimos, igual que antes, sólo el cero experimental E_1 sin perturbar al cristal. La curva obtenida es la siguiente (Figura 40).

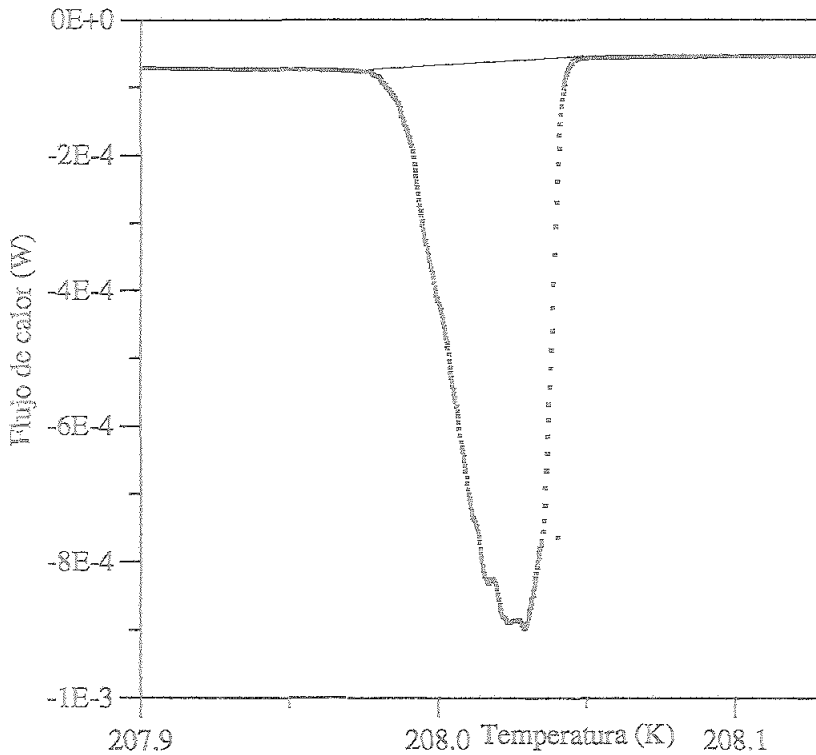


FIGURA 40. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, calentando y sin tensión uniaxial.

Vemos que el flujo de calor extra se produce en un rango menor de temperatura que la misma curva obtenida enfriando, (figura 38). Para su análisis y comparación con la obtenida enfriando, le cambiamos el signo y la dibujamos junto a aquella curva de flujo de calor. (figura 41).

Lo primero que llama la atención es la diferente forma que tienen ambas curvas y, además, que la temperatura del bloque a la que se encuentran los máximos es diferente.

Según el procedimiento ya descrito analizamos la evolución en el tiempo de la temperatura del cristal, (figura 42).

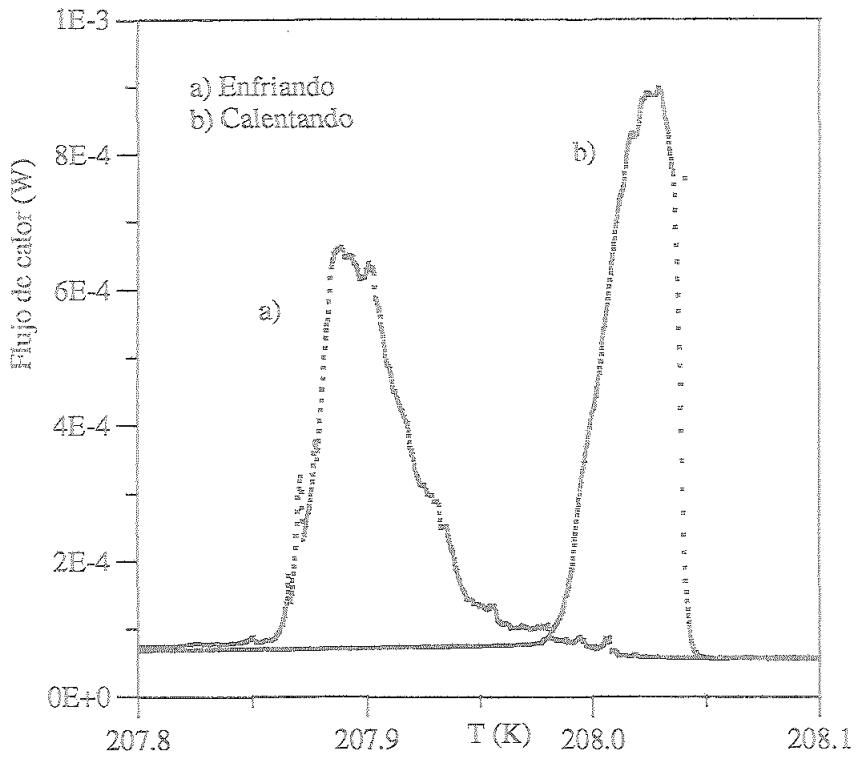


FIGURA 41. Flujo de calor frente a la temperatura, enfriando y calentando y sin tensión uniaxial.

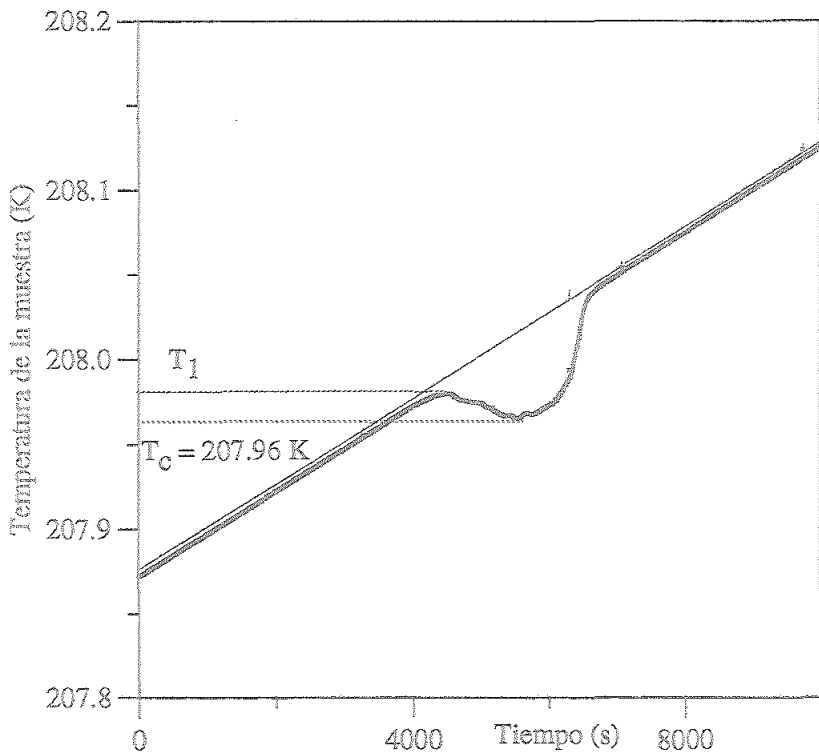


FIGURA 42. Evolución de la temperatura del cristal frente al tiempo, calentando y sin tensión uniaxial.

Observamos de nuevo que lejos de la transición las temperaturas del bloque y del cristal siguen líneas paralelas sin embargo en los alrededores de la transición la temperatura no es constante, sino que el cristal se enfría. A la temperatura T_1 (mayor que T_c) (figura 42) el cristal se encuentra en estado metaestable ferroeléctrico. Esto corrobora que cuando el cristal se calienta, el cambio de fase no se lleva a cabo en equilibrio. Se produce un sobrecalentamiento del cristal en estado metaestable aún ferroeléctrico, sin embargo después se enfría para dar el cambio de fase aproximadamente a la misma temperatura 207,96 K absorbiendo el calor latente.

También se corrobora estas conclusiones si observamos que la curva de cero es mucho más limpia, y se interpreta en el sentido de que no se produce la reorganización de dominios de forma paulatina. Antes del máximo todo el cristal está en ese estado metaestable y después bruscamente alcanza su situación de equilibrio.

Aunque la forma de las curvas de flujo de calor enfriando y calentando sean diferentes, si calculamos en esta experiencia el calor de transición obtenemos un valor de $L = 2,20$ J/g, que se sólo diferencia en un 5% del obtenido en la experiencia enfriando; lo cual

3.2 Medidas experimentales con tensión uniaxial aplicada

Para aplicar la tensión uniaxial seguimos el método descrito en el capítulo “*Medidas experimentales*”.

3.2.1 Calor específico y flujo de calor, enfriando con tensión uniaxial

Aplicamos presión al fuelle; la respuesta del transductor, para un voltaje de excitación de 9,99 V es de 0,1539 mV que, según la curva de calibración, $F(\Delta P)$, corresponde a 4000 ± 100 g. Como la muestra es circular de 1,05 cm de diámetro, la tensión uniaxial es de 4.62 ± 0.13 kg/cm². Según el corte del cristal, esta tensión se aplica sobre la cara perpendicular a la dirección cristalográfica [110].

Se ha medido calor específico junto con el cero experimental, E_1 , enfriando a velocidad constante de 0,06 K/h. El tiempo de relajación considerado, τ_1 , y la potencia, W , aplicada a las resistencias t_1 y t_2 , son iguales a los de las experiencias sin tensión uniaxial.

En las figuras 43 y 44 representamos el flujo de calor y el calor específico respectivamente, ambos frente a la temperatura del bloque y en un rango de temperaturas pequeño y cercano a la transición.

El rango de temperaturas en el que se produce la transición es el mismo que sin tensión y su forma es aproximadamente la misma. Igualmente el calor específico presenta una serie de máximos y mínimos en el intervalo de temperatura en el que tiene lugar el calor de transición.

También calculamos la temperatura del cristal por el procedimiento ya descrito (figura 45). De nuevo aparece un intervalo de tiempo de 80 min en el cual la temperatura del cristal permanece constante a la misma que la observada en la experiencia sin tensión, por lo que no encontramos diferencia en la temperatura de transición para esta tensión uniaxial aplicada.

Igual que hicimos con los datos obtenidos sin tensión, eliminamos los valores de calor específico obtenidos en este intervalo en el que la temperatura de la muestra es constante y representamos los datos en una escala adecuada para que aparezcan sólo valores de calor específico obtenidos en condiciones de equilibrio (Figura 47).

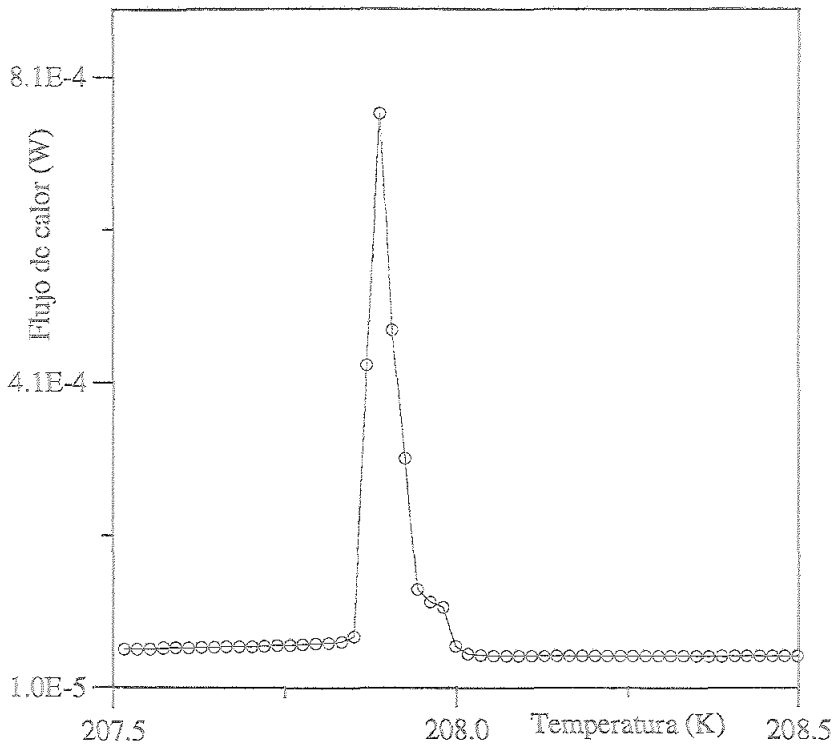


FIGURA 43. Flujo de calor frente a la temperatura, enfriando con tensión uniaxial.

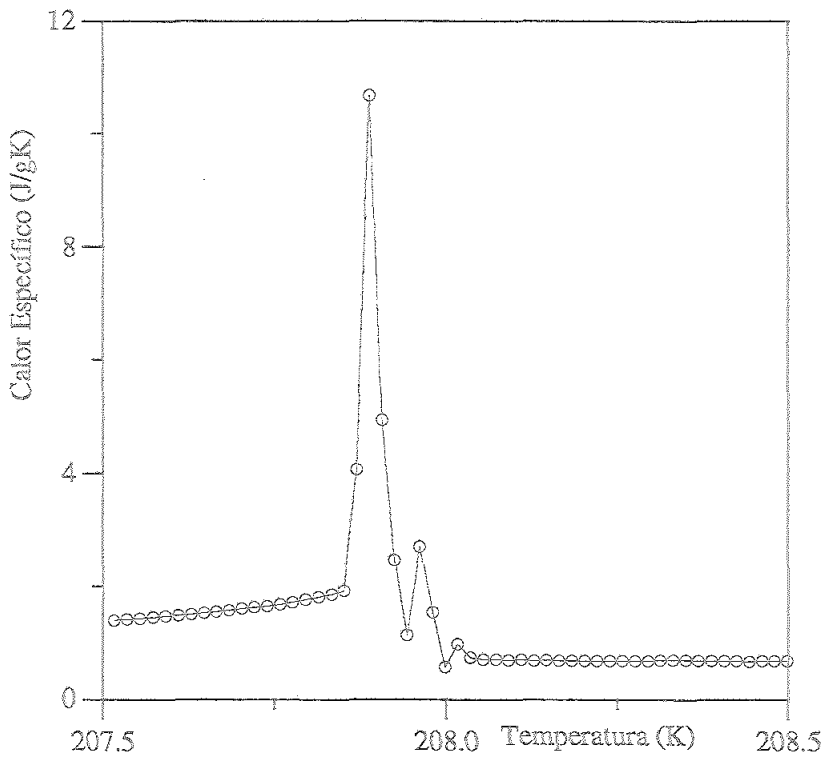


FIGURA 44. Calor específico frente a la temperatura del bloque, enfriando con tensión

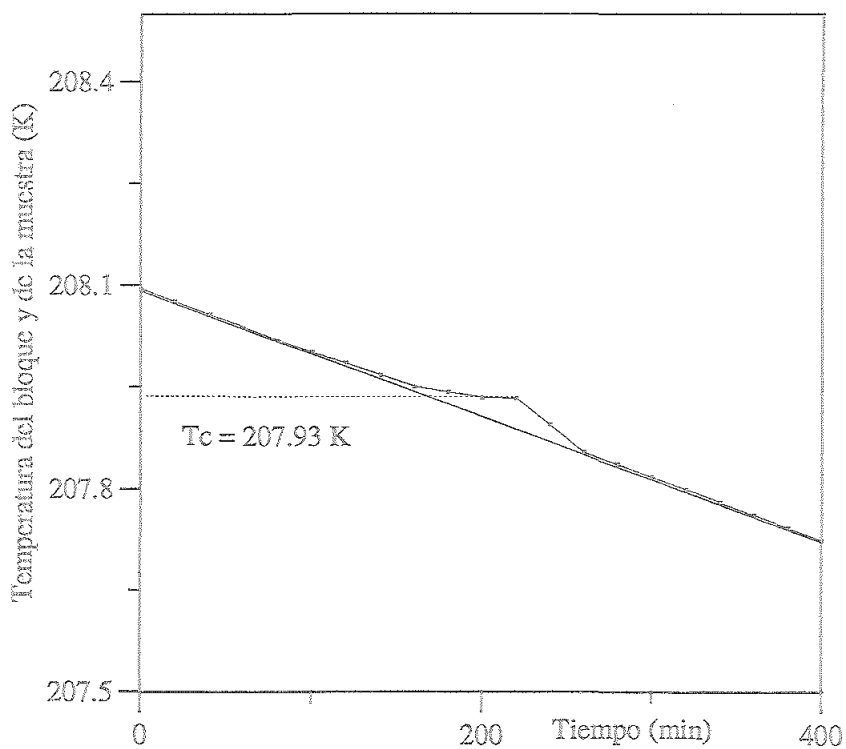


FIGURA 45. Evolución de la temperatura del cristal frente al tiempo, enfriando con tensión.

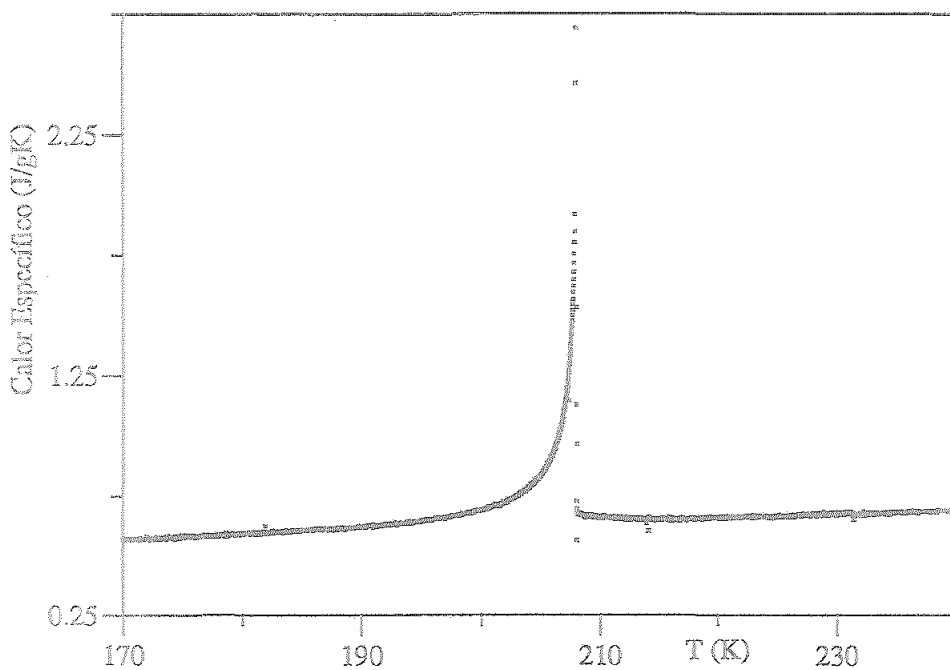


FIGURA 46. Calor específico de equilibrio frente a la temperatura, enfriando con tensión.

En la figura 47 representamos el calor específico de equilibrio enfriando con y sin tensión uniaxial aplicada en una escala ampliada para poner de manifiesto que ambas curvas coinciden exactamente. Por tanto, la transición de fase del cristal DKDP no se ve afectada por la aplicación de una tensión uniaxial de $4,7 \text{ kg/cm}^2$.

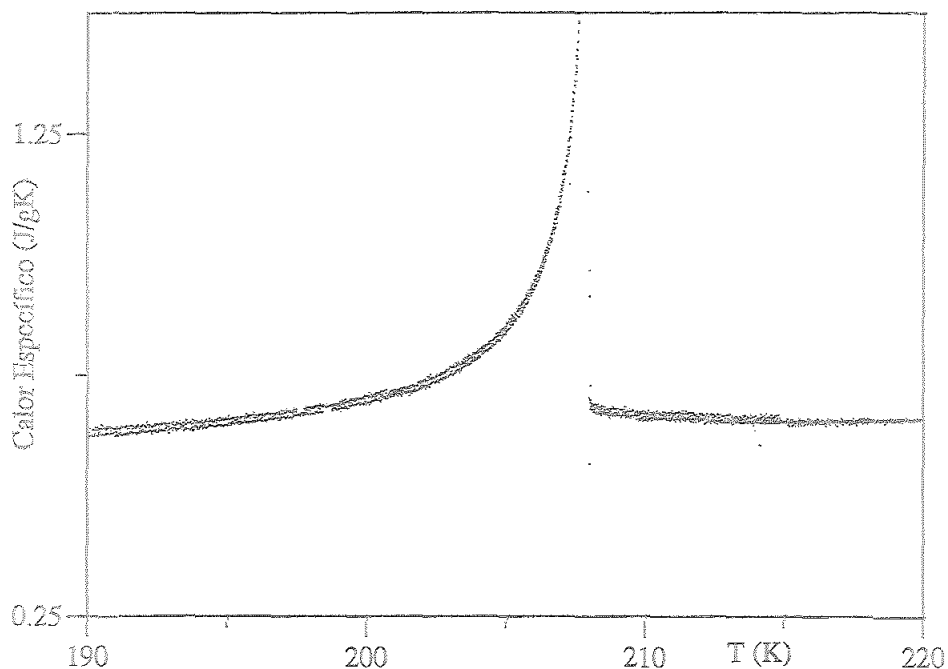


FIGURA 47. Calor específico de equilibrio frente a la temperatura, enfriando con y sin tensión.

3.2.2 Calor específico y flujo de calor, calentando con tensión uniaxial

Reproducimos ahora las medidas y cálculos calentando el sistema a velocidad constante de 0,07 K/h con una tensión aplicada de 4,7 kg/cm².

Representamos en las figuras 48 y 49 el flujo de calor y el calor específico respectivamente. Al igual que calentando y sin tensión uniaxial, estos datos presentan, respecto a los obtenidos enfriando, un pico más acusado y estrecho. Hecho que vuelve a confirmar que el cambio de fase se produce bruscamente y no en equilibrio de coexistencia de fases.

La temperatura del cristal, figura 50, sufre de nuevo un enfriamiento debido al calor absorbido durante el cambio de fases.

Eliminamos aquellos datos de calor específico tomados a temperatura fuera de la dinámica de enfriamiento regular del bloque y que no son datos de calor específico en condiciones de equilibrio y en la Figura 51 representamos sólo calor específico real frente a la temperatura, enfriando y calentando con una tensión uniaxial de 4,7 kg/cm². Estos datos presentan la misma forma y la misma cola, que aquellos que se obtuvieron sin tensión.

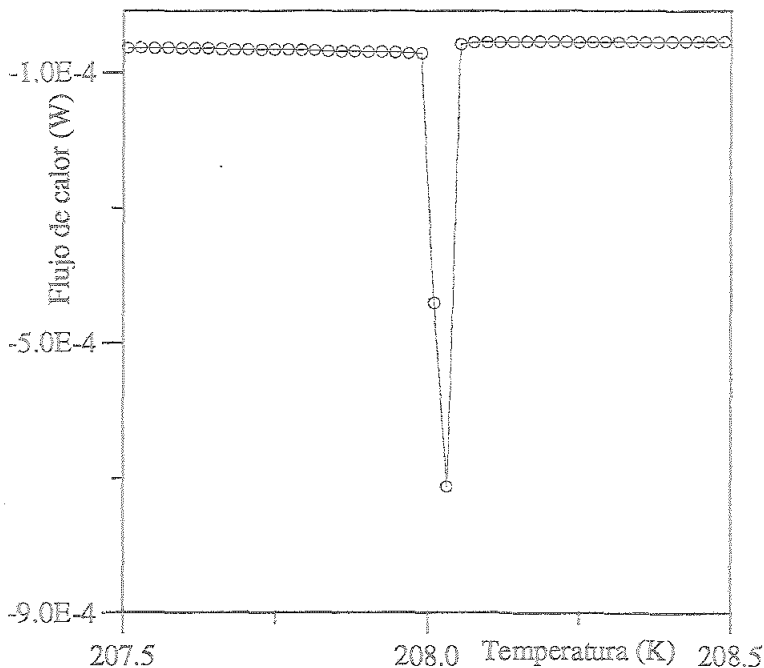


FIGURA 48. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, calentado con tensión.

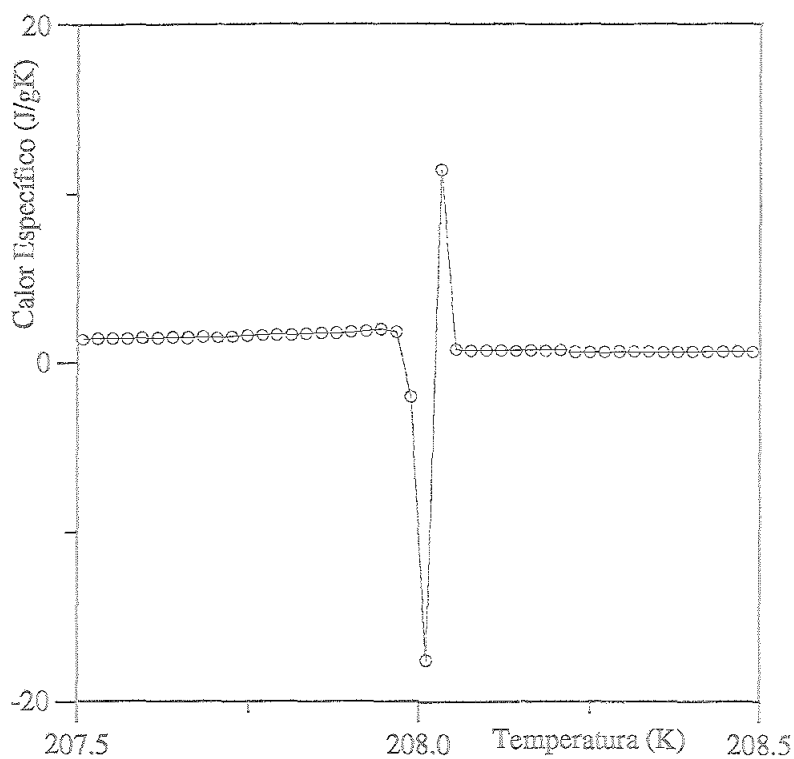


FIGURA 49. Calor específico frente a la temperatura del bloque, calentando con tensión.

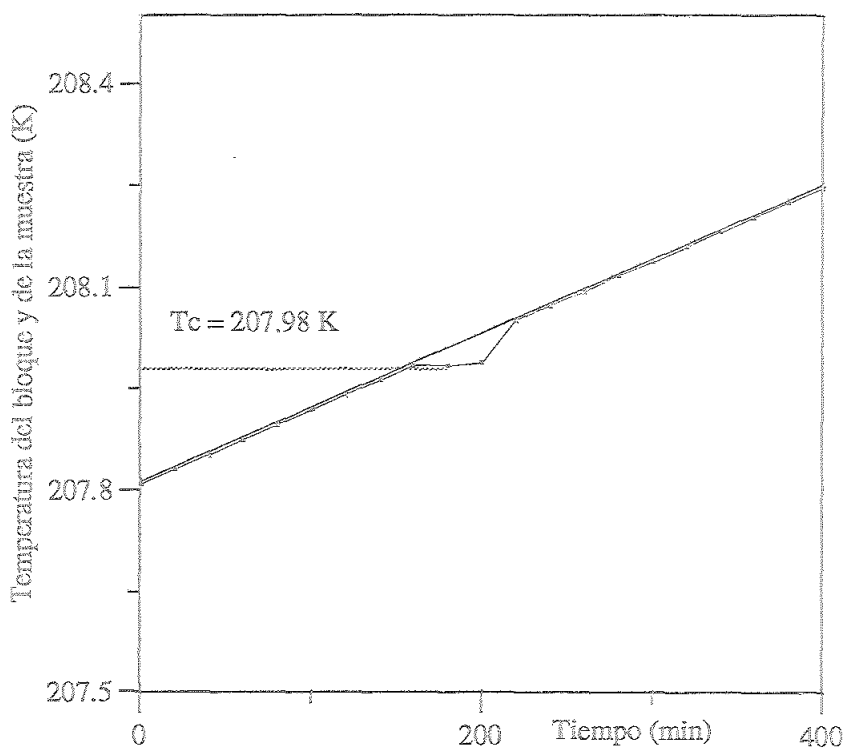


FIGURA 50. Evolución de la temperatura del cristal en el tiempo, calentando con tensión.

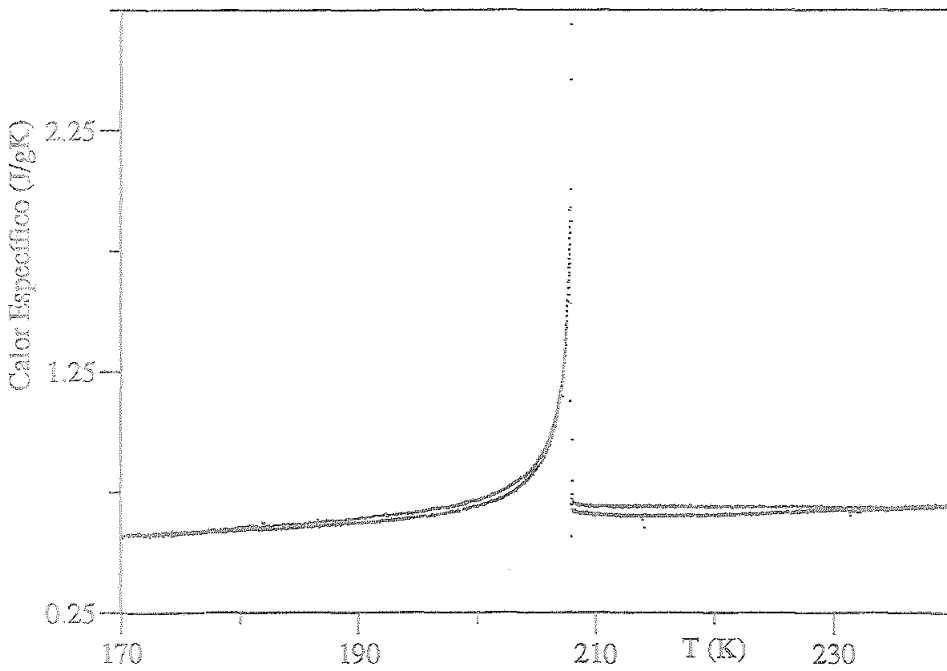


FIGURA 51. Calor específico frente a la temperatura, enfriando y calentando con tensión.

Se ha puesto de manifiesto que una hasta una tensión de $4,7 \text{ kg/cm}^2$ no se afecta ni a la temperatura de transición ni la dinámica con la que la transición se lleva a cabo. Se confirma de esta forma que el carácter ferroeléctrico en este cristal es más acentuado que el ferroelástico, se necesitaran tensiones mayores para hacer comparables la energía eléctrica y elástica. Por esta razón el siguiente cristal que vamos a estudiar lo hemos elegido de forma que posee una estructura de dominio sensible a la aplicación de una tensión uniaxial.

Mediante este estudio con tensión aplicada se han confirmado los resultados obtenidos sin tensión y se ha puesto de manifiesto la repetividad de los mismos.

4. ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE
FASE DE SEGUNDO ORDEN DEL
CRISTAL SrTiO_3 SOMETIDO A
TENSIÓN UNIAXIAL

4.1 Medidas experimentales

Usando el sistema experimental y el método de medida descrito previamente, se ha medido el calor específico en una muestra de SrTiO_3 .

Por ser muy pequeña en este cristal la variación de calor específico durante el cambio de fase, nos interesa obtener la menor dispersión posible en los valores de calor específico. Como vimos en el capítulo "*Calibraciones*", al aumentar la potencia W disipada en las resistencias t_1 y t_2 , disminuye el error en la medida del área, y también el error en el calor específico. En todas estas medidas experimentales de calor específico de SrTiO_3 , aplicaremos la mayor potencia posible para que se sigan cumpliendo las condiciones del método de medida, obteniéndose un error en el calor específico del 0,5%.

El cristal SrTiO_3 tiene la transición alrededor de 105 K. Según hemos visto en el capítulo "*Sistema de termostatación*", el bloque calorimétrico se enfría por radiación con el recipiente Dewar cuya mínima temperatura podrá ser la del N_2 líquido (75 K). Este hecho limita la velocidad de enfriamiento en los alrededores de la transición de fase, siendo la máxima posible de 0,06 K/h. Lógicamente la velocidad de calentamiento no está limitada, por lo que sólo estudiaremos la posible influencia de la velocidad en el calor específico para las medidas experimentales obtenidas calentando.

4.1.1 Descripción del cristal

La muestra que vamos a estudiar, cedida por el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Cambridge, está formada por varios cristales de Titanato de Estroncio. Estos cristales se crecieron por el proceso Verneuil, con una pureza de 99,998%. Las principales impurezas son 3ppm de Fe y 2ppm de Ni. Estos cristales tienen el mismo espesor (1mm) y se disponen de forma que en total ocupan una superficie de 77 mm^2 y pesan 0,814 g. La desviación máxima respecto a una superficie plana ideal es inferior a 1 micrómetro sobre la muestra completa y con rugosidades locales menores de 9 Å. La cara (110) se coloca perpendicular a la dirección X de la figura 5, de manera que la tensión uniaxial se aplica a lo largo de la dirección cristalográfica [110].

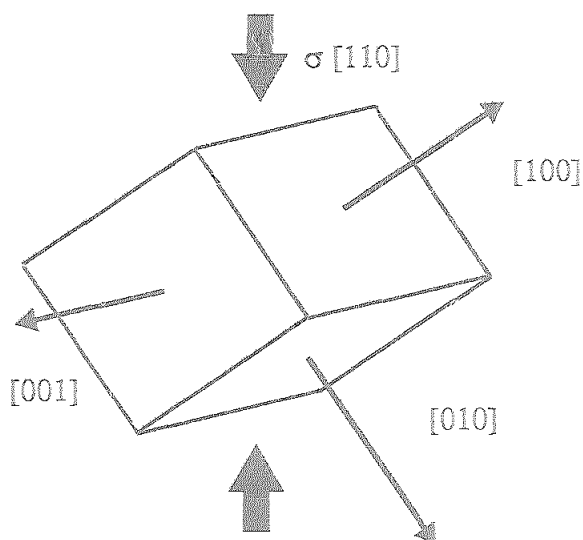


FIGURA 52. Esquema de la dirección cristalográfica en la que se aplica la tensión uniaxial. Esta tensión tiene una componente en la dirección [100] y otra en la [010].

4.1.2 Calor específico enfriando sin tensión

Se ha medido el calor específico enfriando a velocidad constante de $0,05 \text{ K/h}$. Según el método de medida, se aplica una corriente en las resistencias, t_1 y t_2 , de 8 mA ($7,7 \times 10^{-4} \text{ W}$) durante 10 minutos ($0,46 \text{ J}$), que produce un incremento de temperatura en el cristal de $0,06 \text{ K}$, y se ha considerado un tiempo de relajación de vuelta al equilibrio, sin potencia aplicada, de $\tau_1 = 10$ minutos.

Dados el método de medida y el tiempo de relajación del sistema, se obtendrá una medida de calor específico cada 20 minutos: que a la velocidad de enfriamiento de $0,05 \text{ K/h}$, corresponde una medida cada $0,017 \text{ K}$.

La medida de calor específico sin tensión se ha repetido tres veces en la misma muestra y bajo las mismas condiciones experimentales, obteniéndose así información de la validez del método y repetividad de las medidas.

Como la f.e.m, E_1 , correspondiente al cero experimental no se modifica en la transición de fase, deducimos que no hay calor de transición corroborándose así el carácter de segundo orden de esta transición de fase.

Centraremos el estudio en una de las medidas experimentales, y después la compararemos con las otras dos. En la figura 53 se representa el calor específico experimental en un amplio rango de temperatura, a esta primera experiencia le

llamaremos C0B1. La temperatura es la obtenida por el termómetro situado en el bloque calorimétrico, cuya diferencia con la temperatura de la muestra, en condiciones de equilibrio, se estima menor que 10^{-3} K.

Observamos que la forma de la transición es de tipo escalón, alrededor de 105 K. Para comparar los datos con los obtenidos previamente por otros autores, tomemos el valor del calor específico a una temperatura alejada de la transición, para $T = 115$ K, $C = 0,270 \pm 0,001$ J/gK. Por otro lado, el valor del salto en la transición es $\Delta C_0 = 2,9 \times 10^{-3}$ J/gK = 0,13 cal/molK, que es extremadamente pequeño comparado con el valor de C a la temperatura de transición $\Delta C/C = 2,9 \times 10^{-3} / 0,250 = 1,2\%$.

La mayoría de las medidas encontradas en la literatura se han llevado a cabo mediante calorimetría AC; con la que se obtienen valores relativos de calor específico. Todas las curvas se encuentran normalizadas a valores absolutos encontrados por Todd y Lorenson (1952)³⁸. El calor específico encontrado a $T = 115$ K es $C = 12,2$ cal/molK = 0,277 J/gK. Franke(1974)³², usando calorimetría adiabática, obtuvo para $T = 115$ K, $C = 12,5$ cal/molK = 0,285 J/gK. Estas diferencias con el valor obtenido por nosotros, no superan el 2%, y pueden considerarse, debidas al uso de distinto método de medida y diferentes muestras, no significativas. Con el fin de compararlas, representamos en la figura 54 las curvas de calor específico obtenida por dichos autores.

La temperatura de transición en los trabajos anteriores varía desde 105,3 K (Garnier)³⁴, hasta 110K (Franke)³². Esto es debido a la diferencia de defectos entre las distintas muestras.

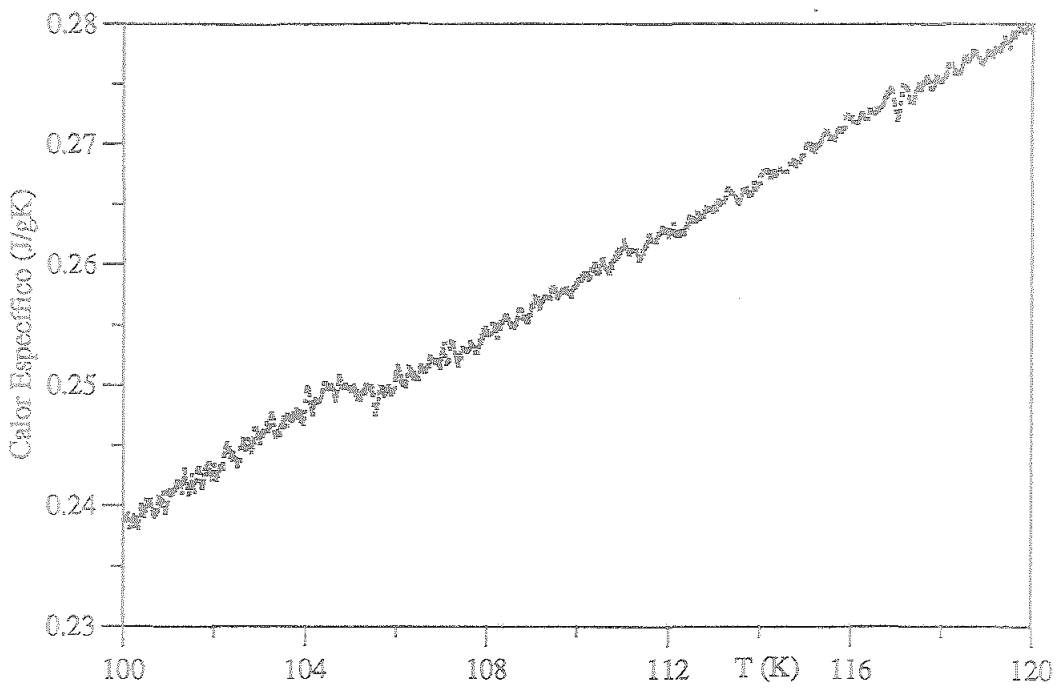


FIGURA 53. Calor específico enfriando sin tensión frente a la temperatura (COBI).

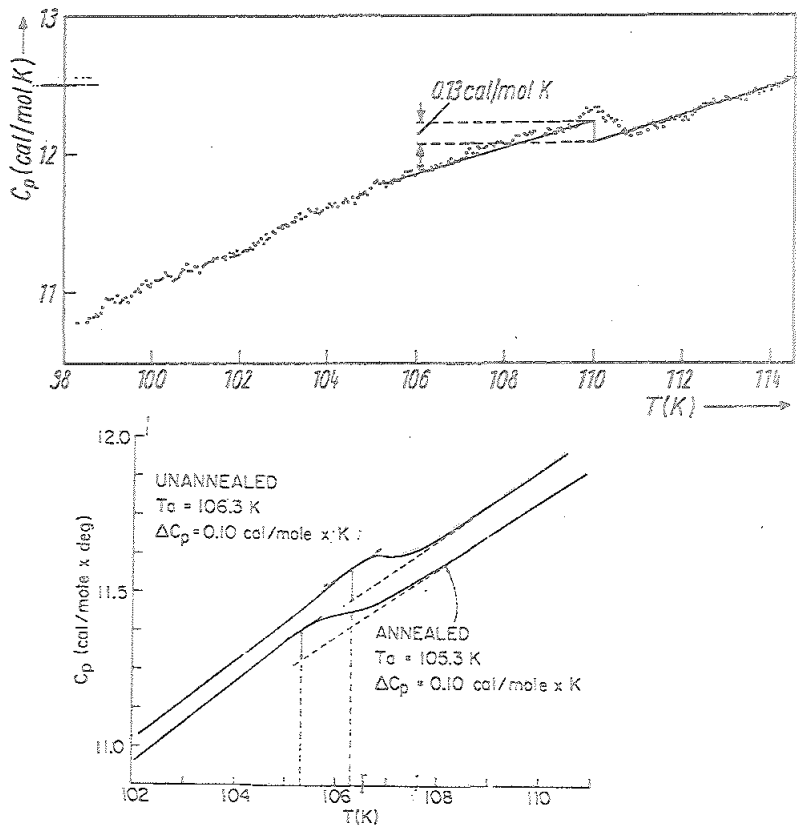


FIGURA 54. Calor específico del cristal SrTiO₃ obtenido por A) Franke (1974) y B) Garnier (1971).

La medida del salto en el calor específico puede verificarse mediante el cálculo de la teoría de Landau de las transiciones de fase así como mediante la relación de Ehrenfest ³². Mediante la teoría de Landau, la evaluación del salto en el calor específico en el caso de una transición de fase de segundo orden, viene dada por la expresión:

$$C_{tetragonal} - C_{cubica} = \frac{a^2 T_0}{b_1} \quad [11]$$

donde a y b_1 son dos constantes que pueden determinarse a partir de la dependencia con la temperatura del ángulo de rotación del grupo octaédrico en la celda unidad del SrTiO_3 ³⁹ y a partir de la frecuencia del modo blando de vibración de la red ⁴⁰ ($a = 2,24 \times 10^{-22}$ cal/K y $b_1 = 1,10 \times 10^{-17}$ cal, ambas por celda unidad). Usando la relación de Ehrenfest

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{T_0 \Delta\gamma}{\rho \Delta C_p} \quad [12]$$

donde el cambio de presión en el punto del cambio de fase es $dT_0/dp = 1,7 \times 10^{-3}$ K/atm ⁴¹, $\rho = 5,112$ g/cm³ y el coeficiente de expansión térmica ⁴² $\Delta\gamma = 2,47 \times 10^{-6}$ K⁻¹. Con las ecuaciones [11] y [12] se obtiene para ΔC , 0,14 y 0,13 cal/moK respectivamente.

En el orden de magnitud del salto, ΔC , hay un acuerdo total entre los distintos autores y el obtenido por nosotros, así como con el previsto por la teoría de Landau y la relación de Ehrenfest.

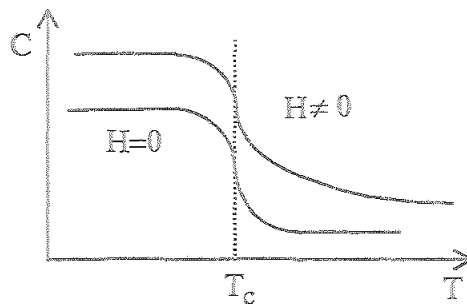
TABLA 3. ΔC obtenido por los distintos autores

	Garnier ³⁴	Salamon ³³	Franke ³²	Nuestras medidas
ΔC (cal/molK)	0,10	0,10	0,13	0,13

Con el fin de comparar la forma de las distintas curvas de calor específico que obtengamos experimentalmente, vamos a ajustar una curva teórica genérica a los datos experimentales. Dado que la forma de la curva se asemeja a una de tipo escalón, en principio no simétrica, la siguiente expresión genérica resultó ser la de mejor ajuste por mínimos cuadrados

$$C = \frac{F(x) + G(x) \exp(x/L) + H[1 - \exp(x/L)]/x}{1 + \exp(x/L)}, \quad [13]$$

donde $x = T - T_c$, siendo T_c el punto de inflexión, L define la anchura de la transición ($T_c \pm 4L$), $F(x)$ representa la forma de la curva para $T < T_c - 4L$ y que en este caso se aproxima mediante la recta $a_f + b_f \times T$, $G(x)$ representa la forma de la curva para $T > T_c + 4L$; aproximada mediante la recta $a_g + b_g \times T$ y H es un parámetro de asimetría. Si $H = 0$ significa que la forma de la curva para $T < T_c$ y para $T > T_c$ es simétrica alrededor de T_c .



Como puede deducirse fácilmente, la expresión anterior tiende a la función $F(x)$ para temperaturas inferiores y alejadas de la transición y a la función $G(x)$ para temperaturas superiores y alejadas de la transición. Esta expresión se ha usado previamente con éxito en el análisis de las curvas experimentales de calor específico en materiales ferroeléctricos (TGS) con campo eléctrico aplicado ⁴³.

El ajuste de los datos experimentales a esta expresión se lleva a cabo de manera iterativa buscando los valores de T_c , L y H que hacen mínima la suma de la distancia de cada punto experimental a la supuesta expresión genérica. Este cálculo se realiza con el programa *Mathematica* (Copyright © 1988-92 Wolfram Research, Inc.).

El resultado del ajuste para la curva obtenida sin tensión y enfriando se representa en la figura 55, en la que también aparecen representados los datos experimentales frente a la temperatura en un intervalo pequeño alrededor de la transición y las rectas $F(x)$ y $G(x)$ consideradas para el cálculo.

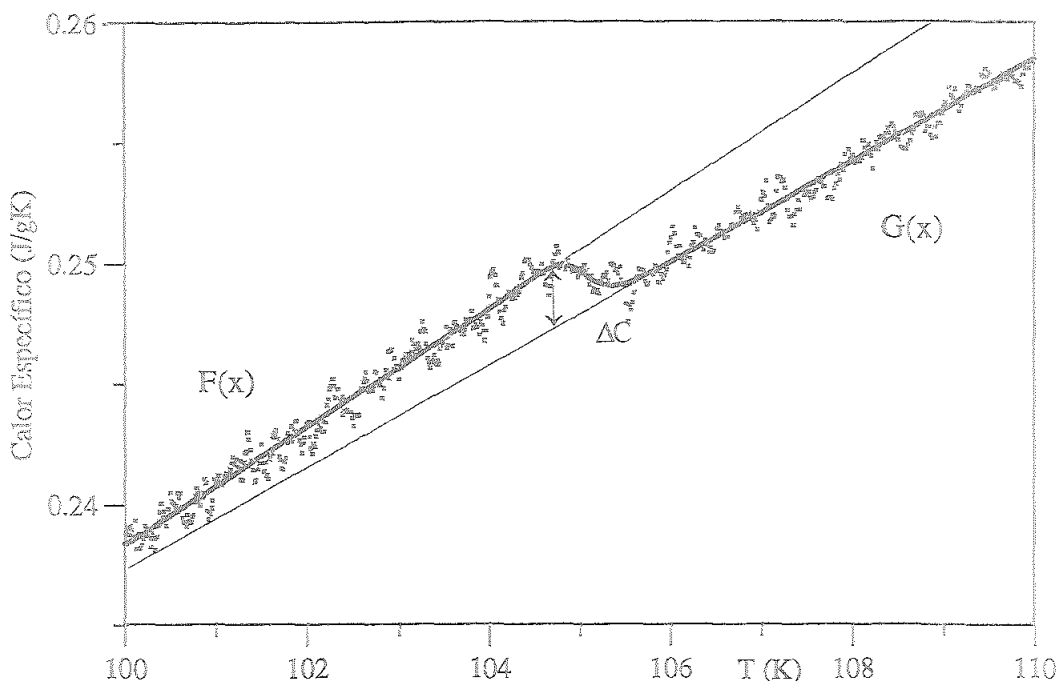


FIGURA 55. Curva escalón y datos experimentales de mejor ajuste para COB1.

Los valores de los parámetros obtenidos para esta curva experimental son: $L = 0,13$ K; que da una anchura de transición de 1K y que está de acuerdo con el resultado de Garnier, $T_c = 105,02$ K y $H = -1,3 \times 10^{-4}$; que al ser prácticamente cero, apunta cierta simetría en la forma de la curva. Estos valores se reflejan también en la Tabla 4 (de la página 94), en la cual se encuentran todos los ajustes a todas las curvas que iremos discutiendo.

Con esta curva ajustada, calculamos el valor de ΔC , como la distancia, en el punto de transición, entre las rectas ajustadas para $T \ll T_c$ y $T \gg T_c$; procedimiento usado también por Franke. Obtenemos $\Delta C = 0,13$ cal/molK; corroborando así, el resultado obtenido con las medidas experimentales, hecho que da fiabilidad a la curva *escalón* ajustada.

Para comprobar la fiabilidad y repetividad del sistema experimental, repetimos la misma experiencia dos veces bajo aproximadamente las mismas condiciones experimentales. A estas curvas experimentales les llamaremos COB2 y COB3. En la figura 56 se representa COB2 junto a la curva *escalón* ajustada.

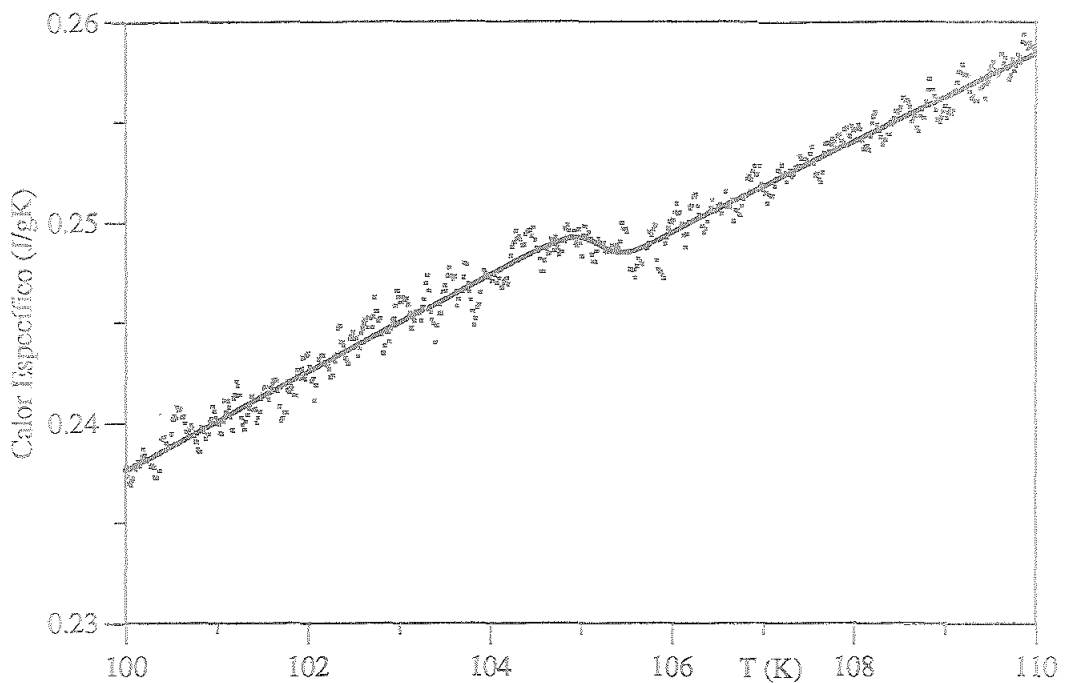


FIGURA 56. Calor específico enfriando sin tensión, COB2.

Los valores de los parámetros L , T_c y H se presentan en la Tabla 4 (de la página 94), con los cuales se comprueba la repetibilidad del sistema. El valor del salto también coincide con la curva anterior, obteniéndose $\Delta C = 0,09$ cal/molK y $\Delta C = 0,10$ cal/molK para COB2 y COB3 respectivamente, los cuales están también en el mismo orden de magnitud anteriormente discutido.

4.1.3 Calor específico calentando y sin tensión

Con la misma muestra de SrTiO_3 estudiamos ahora el comportamiento del calor específico calentando sin tensión. Partimos de una temperatura en la cual el cristal se encuentra en fase ferroelástica y calentamos a velocidad constante. Los valores de las magnitudes de partida para la medida de calor específico son las mismas que las consideradas enfriando ($I = 0,008$ A y $\tau_1 = 10$ min). Se lleva a cabo dos experiencias, con las que podremos ver la influencia de la velocidad en la forma del calor específico: 1° calentando a velocidad constante de 0,07 K/h, con lo que se obtendrán valores cada 0,02 K, experiencia a la que llamaremos CO51 y 2° calentando a velocidad constante

de 0,2 K/h, obteniendo un valor cada 0,07 K, le llamaremos, COS2. El incremento de temperatura en la muestra debido al proceso de medida es 0,06 K.

Los datos experimentales junto a la curva *escalón* ajustada se representa en la figura 57.

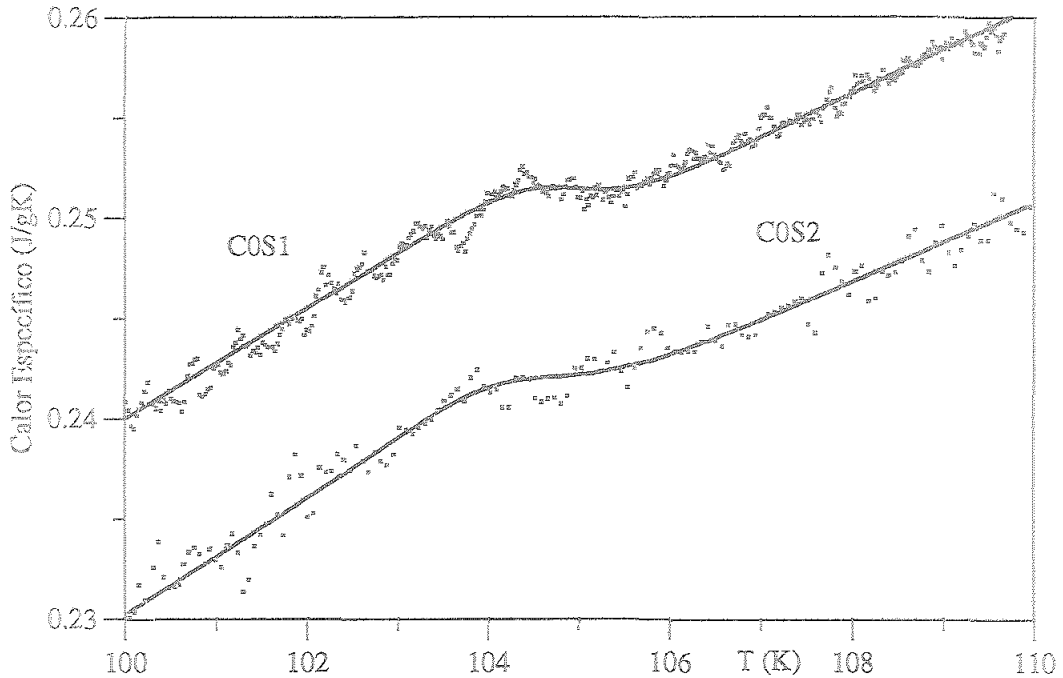


FIGURA 57. Calor específico calentando sin tensión COS1 y COS2.

Podemos observar que ambas curvas, dentro del error, son iguales entre sí, por lo que la velocidad no afecta. Sin embargo son más anchas que las obtenidas enfriando, esto se corrobora con los valores de L (Tabla 4 (de la página 94)) los cuales dan una anchura de transición de 3 K. Los valores de T_c son algo menores que los obtenidos enfriando. No hemos encontrado en la bibliografía datos experimentales calentando para el SrTiO_3 por lo que no podemos comparar los resultados. Sí podemos compararlo con el comportamiento general de los cristales ferroeléctricos en los que esta diferencia de comportamiento se ha demostrado que es debida a que el campo interno debido a los defectos, se establece de distinta forma enfriando que calentando.

Sin embargo a pesar de la diferencia en la forma de las curvas, el valor de ΔC es el mismo dentro del error. Se obtiene $\Delta C = 0,10 \text{ cal/molK}$ para COS1 y $\Delta C = 0,09 \text{ cal/moK}$ para COS2.

Podemos concluir representando en la figura 58 una curva enfriando junto a otra calentando, desplazada por claridad (C0B1 y C0S1). Poniendo de manifiesto que el salto de la transición permanece constante y que la anchura de la transición es mayor cuando la muestra pasa de la fase ferroelástica a la paraelástica que cuando lo hace al contrario.

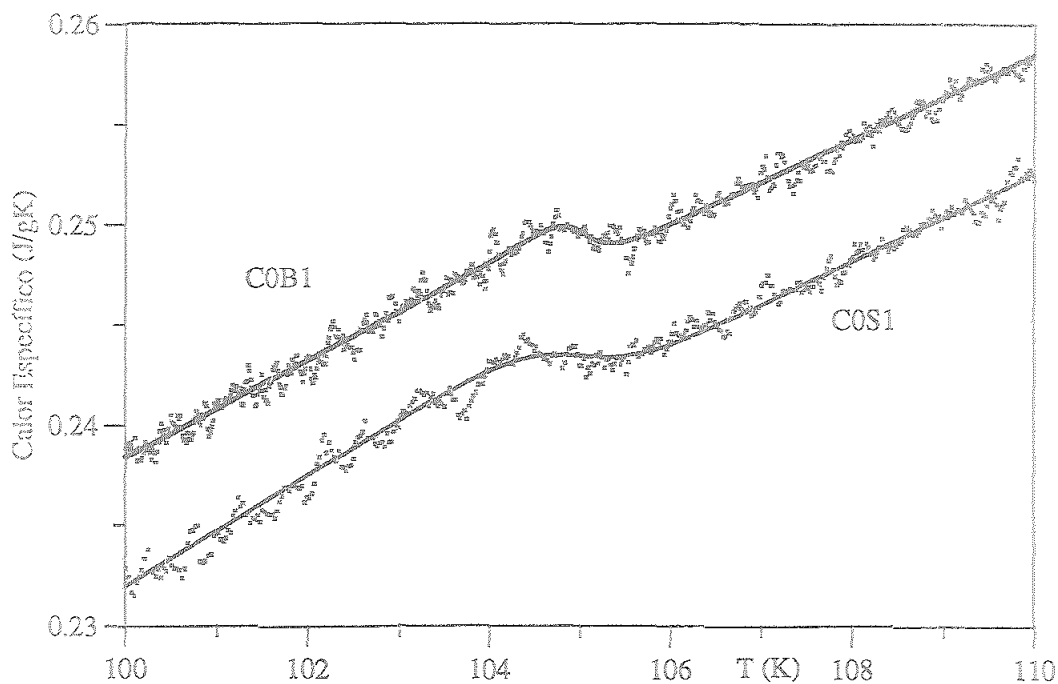


FIGURA 58. Calor específico enfriando y calentando sin tensión C0B1 y C0S1.

4.1.4 Calor específico con tensión uniaxial aplicada

Se han llevado a cabo distintas experiencias con diferentes tensiones uniaxiales aplicadas. Comenzamos analizando la experiencia realizada bajo la tensión uniaxial más alta, comparándola con los resultados obtenidos sin tensión. Más adelante estudiaremos los resultados para tensiones intermedias.

Aplicamos presión al fuelle, sobre vacío; la respuesta del transductor, para un voltaje de excitación de 9,99 V es de 0,0832 mV que, según la curva de calibración, $F(\Delta P)$, corresponde a 4000 ± 100 g. Al tener la muestra una superficie total de 77 mm^2 , la tensión uniaxial es de $5,19 \pm 0,13 \text{ kg/cm}^2$, sobre la cara perpendicular a la dirección cristalográfica [110].

Se ha medido calor específico enfriando a velocidad constante de $0,06 \text{ K/h}$. Los tiempos de relajación considerados, τ_1 , y la potencia, W , aplicada a las resistencias t_1 y t_2 , son los mismos que los usados sin tensión uniaxial.

La curva experimental obtenida para esta tensión, a la que llamaremos C5B, se representa frente a la temperatura, en la figura 59. Junto a los datos experimentales se representa también la curva *escalón* ajustada, y las rectas $F(x)$ y $G(x)$ ajustadas para $T < T_c$ y $T > T_c$ respectivamente.

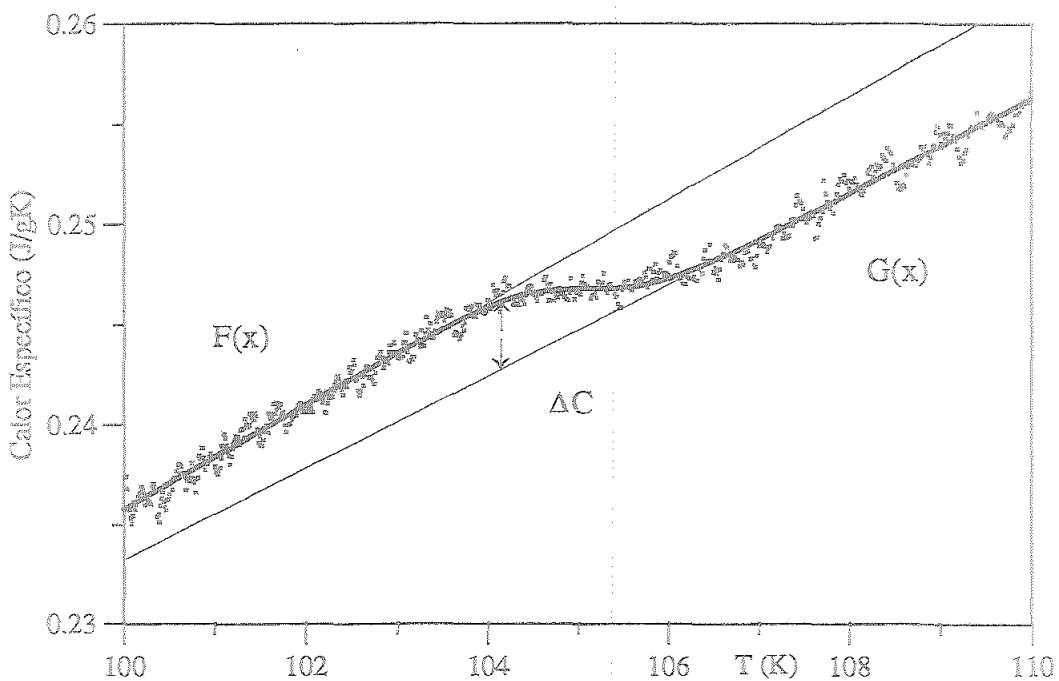


FIGURA 59. Calor específico enfriando con una tensión uniaxial de 5 bar, C5B.

De estos datos experimentales y los parámetros L , H y T_c resultado del ajuste a la curva genérica (Tabla 4) podemos obtener la siguiente información:

1) La anchura de la transición aumenta: ahora es de aproximadamente 3 K frente a 1 K que se obtenía sin tensión. Además la forma de la curva es más redondeada.

Este resultado coincide con el obtenido por Garnier³⁴, quien recociendo el cristal, producía vacantes de oxígeno. Estos defectos producen un campo interno que en principio produce un efecto similar a la aplicación de una tensión externa no evaluada cuantitativamente. Para la muestra "no recocida" (sin tensión) la transición presentaba una anchura de 1K y para la muestra "recocida" (con tensión) la anchura aumentaba hasta 2 K y presentaba una forma más redondeada. Este comportamiento es además análogo al de los cristales ferroeléctricos cuando se aplica un campo eléctrico⁹.

2) El valor de T_c , punto de inflexión de la curva, coincide, dentro del error, con el obtenido sin tensión, por lo que mediante este método de cálculo no podemos obtener ninguna información respecto a la variación de T_c . No obstante si la temperatura de transición se considerara como la correspondiente al valor máximo de c , entonces sí aparecería una disminución de ésta, similar a la obtenida por Garnier, quien observaba una disminución en T_c de 1 K en la muestra recocida respecto a la no recocida.

3) El salto en el punto de transición $\Delta C_0 = 0,14 \text{ cal/molK}$, coincide con el obtenido sin tensión y con el obtenido con la teoría de Landau. En el trabajo de Garnier también se llega a la conclusión de que ΔC_0 permanece constante en las muestras recocida y no recocida.

4) El valor de H sigue siendo aproximadamente cero, hecho que pone de manifiesto que la forma de la curva sigue siendo simétrica.

Merece la pena refundir la figura 55, obtenida sin tensión y la figura 59, obtenida con 5 bar, en la figura 60 con lo que las cuatro conclusiones anteriores pueden confirmarse observando directamente ambas curvas. La curva con tensión se ha desplazado para verla con claridad.

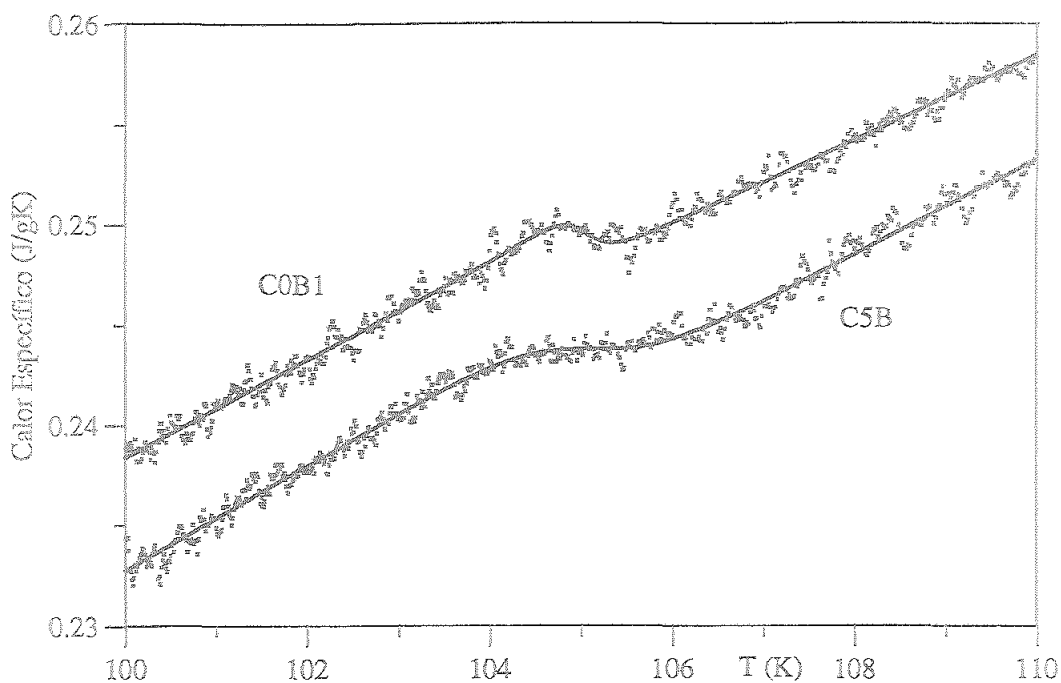


FIGURA 60. Calor específico enfriando sin y con tensión uniaxial aplicada, COB1 y C5B.

Se ha llevado a cabo otras experiencias de medida de calor específico, enfriando, con tensiones uniaxiales aplicadas intermedias:

A) Aplicamos otra presión al fuelle; la respuesta del transductor, para un voltaje de excitación de 10,00 V es de -0,872 mV que, según la curva de calibración, $F(\Delta P)$, corresponde a 1700 ± 100 g. Dada la superficie de la muestra, la tensión uniaxial es de $2,21 \pm 0,13$ kg/cm², sobre la cara perpendicular a la dirección cristalográfica [110]. Experiencia a la que llamaremos C2B y que representamos junto a todas las obtenidas enfriando con y sin tensión en la figura 61. En esta figura también se representan las curvas escalón ajustadas para todas las experiencias. Los parámetros L, H y T_c de mejor ajuste y el salto ΔC_0 , se encuentran en la Tabla 4.

B) De nuevo aplicamos otra presión al fuelle; la respuesta del transductor, para un voltaje de excitación de 10,00 V es de -0,299 mV que según $F(\Delta P)$, corresponde a 3000 ± 100 g, siendo la tensión uniaxial de $3,90 \pm 0,13$ kg/cm², sobre la cara perpendicular a la dirección cristalográfica [110]. Experiencia a la que llamaremos C4B y que también representamos en la figura 61. Los parámetros L, H y T_c de mejor ajuste y el salto ΔC_0 , también se encuentran en la Tabla 4.

La velocidad en ambas experiencias, es 0,06 K/h y las magnitudes de partida necesarias para la medida de calor específico son las misma que en las experiencias anteriores.

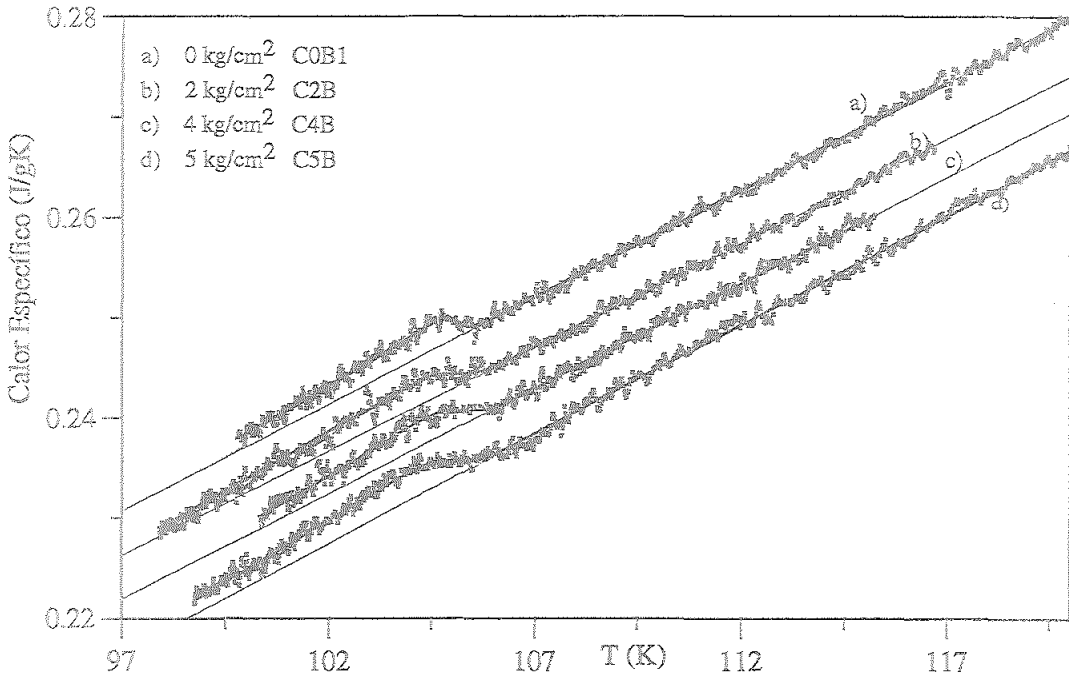


FIGURA 61. Calor específico enfriando con distintas tensiones uniaxiales C0B1, C2B, C4B y C5B. Por claridad, las curvas con tensión se encuentran desplazadas.

Al aplicar estas tensiones intermedias, entre 0 y 5 bar, los resultados siguen siendo satisfactorios en el sentido de que las conclusiones son las mismas:

1) La anchura de la transición aumenta con la tensión siendo la forma de la curva más redondeada.

2) H es prácticamente cero para todas las experiencias, por lo que la forma de la curva es simétrica.

3) Las variaciones en la temperatura de transición están dentro del error experimental, por lo que no obtenemos ninguna conclusión por el momento.

4) El valor del salto permanece constante, dentro del error, para todas las tensiones uniaxiales aplicadas.

La última experiencia realizada, se lleva a cabo calentando con una tensión uniaxial aplicada de 5 bar a una velocidad de 0,1 K/h. Esta experiencia se realizó a continuación de C5B, por lo que la respuesta del transductor y las magnitudes de partida son las mismas que en aquella experiencia. Le llamaremos, siguiendo con la notación, C5S. Se representa en la figura 62 junto con la obtenida a la misma tensión enfriando y con las curvas escalón ajustadas,

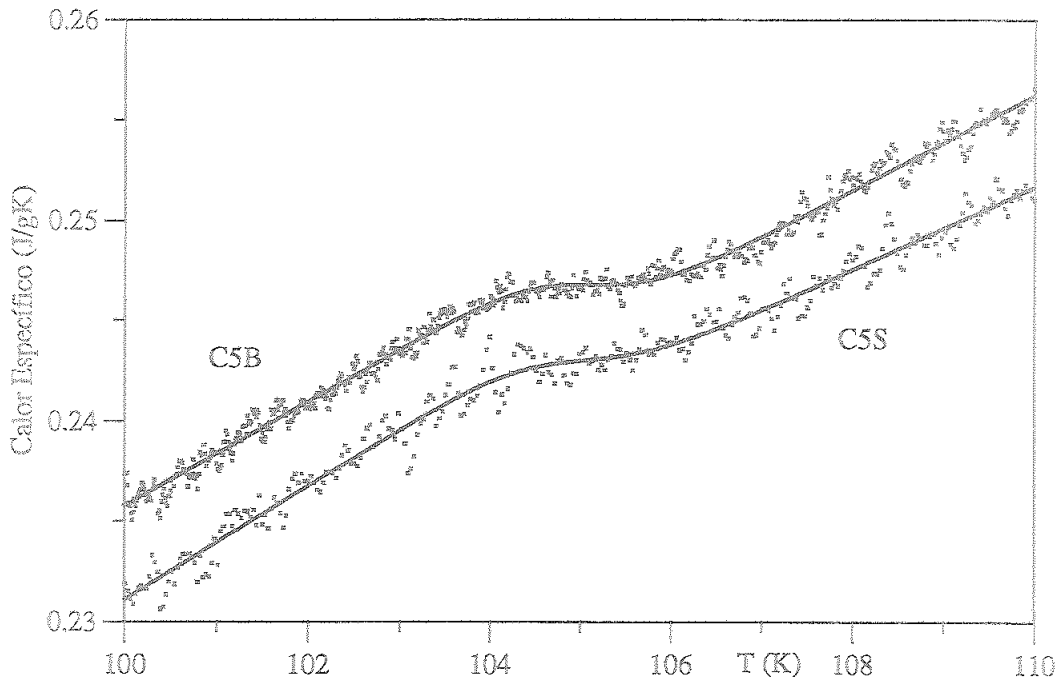


FIGURA 62. Calor específico enfriando y calentando con una tensión uniaxial de 5 bar, C5B y C5S.

Las conclusiones (Tabla 4) siguen siendo las mismas que las obtenidas comparando las curvas obtenidas calentando y enfriando sin tensión. Respecto a la curva obtenida enfriando con tensión, la anchura de la transición aumenta, la temperatura de transición disminuye, sigue habiendo simetría en la forma de la curva y el valor del salto, ΔC_0 , permanece constante.

Representamos en la figura 63, dos de las curvas obtenidas calentado, podemos ver que la forma de la curva obtenida con tensión es aún más ancha que la obtenida sin tensión.

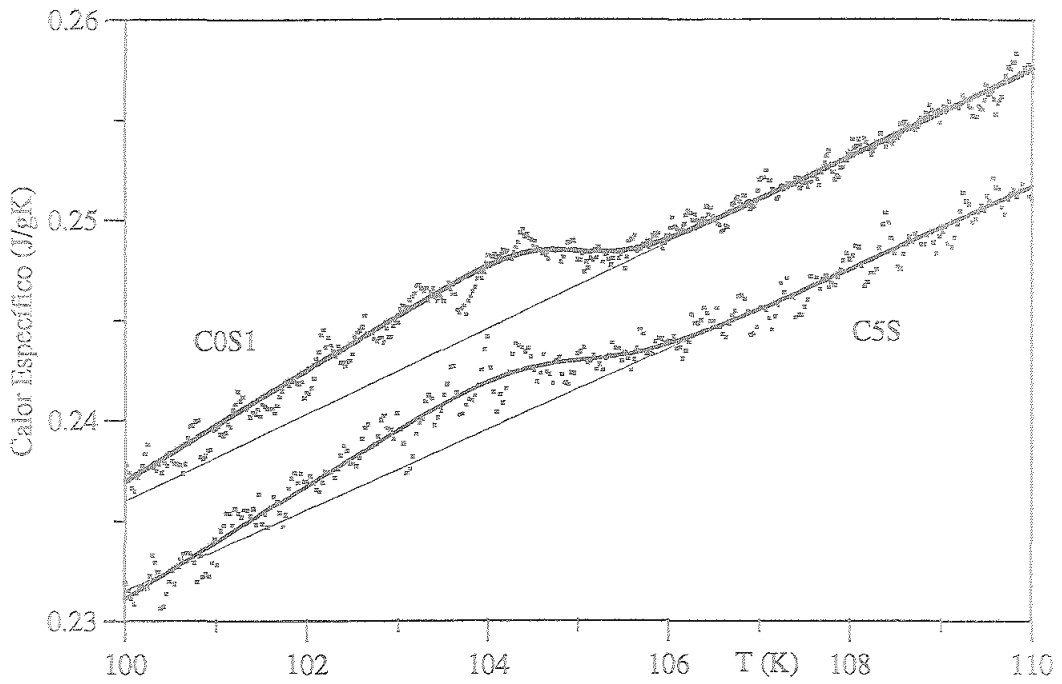


FIGURA 63. Calor específico calentando con distintas tensiones aplicadas COS1 y C5S.

TABLA 4. Resultado del ajuste de todos los datos experimentales a la curva genérica.

σ (kg/cm ²)	Nombre	velocidad (K/h)	T_c (K)	L	H	ΔC_0 (cal/molK)
0	C0B1	enfriando (0,05)	105,02	0,13	$-1,3 \times 10^{-4}$	0,13
0	C0B2	enfriando (0,06)	105,24	0,13	$1,4 \times 10^{-4}$	0,09
0	C0B3	enfriando (0,05)	105,11	0,27	$5,5 \times 10^{-5}$	0,10
2	C2B	enfriando (0,06)	104,94	0,30	$-1,2 \times 10^{-4}$	0,10
4	C4B	enfriando(0,06)	105,28	0,27	$1,4 \times 10^{-4}$	0,11
5	C5B	enfriando (0,07)	105,05	0,44	$-1,2 \times 10^{-4}$	0,14
0	C0S1	calentando (0,07)	104,85	0,36	$-7,0 \times 10^{-5}$	0,10
0	C0S2	calentando (0,2)	104,35	0,43	$-1,0 \times 10^{-3}$	0,09
5	C5S	calentando (0,1)	104,85	0,49	$-3,3 \times 10^{-5}$	0,10

4.2 Cálculo del exponente crítico del parámetro de orden

En este segundo análisis de los resultados experimentales, vamos a calcular, para cada experiencia, la evolución con la temperatura del exceso de entropía. El método que seguiremos será el usado normalmente en las investigaciones de las transiciones de fase. El exceso de entropía viene dado por:

$$\Delta S(T) = - \int_T^{T_c} \frac{\Delta c}{T} dT \quad [14]$$

donde el exceso de calor específico se ha calculado, para cada tensión, con referencia a la línea recta ajustada para $T > 106$ K. Estas líneas rectas se han representado, junto a los datos experimentales, en las figuras anteriores para todas las experiencias llevadas a cabo tanto en régimen de enfriamiento como de calentamiento y coinciden con las que hemos llamado G(x).

Aplicando [14] a cada curva experimental, obtenemos la variación de entropía para cada tensión. En la figura 64 se representa el exceso de entropía para las experiencias enfriando a distintas tensiones y en la figura 65 igual para las experiencias calentando, también para cada tensión.

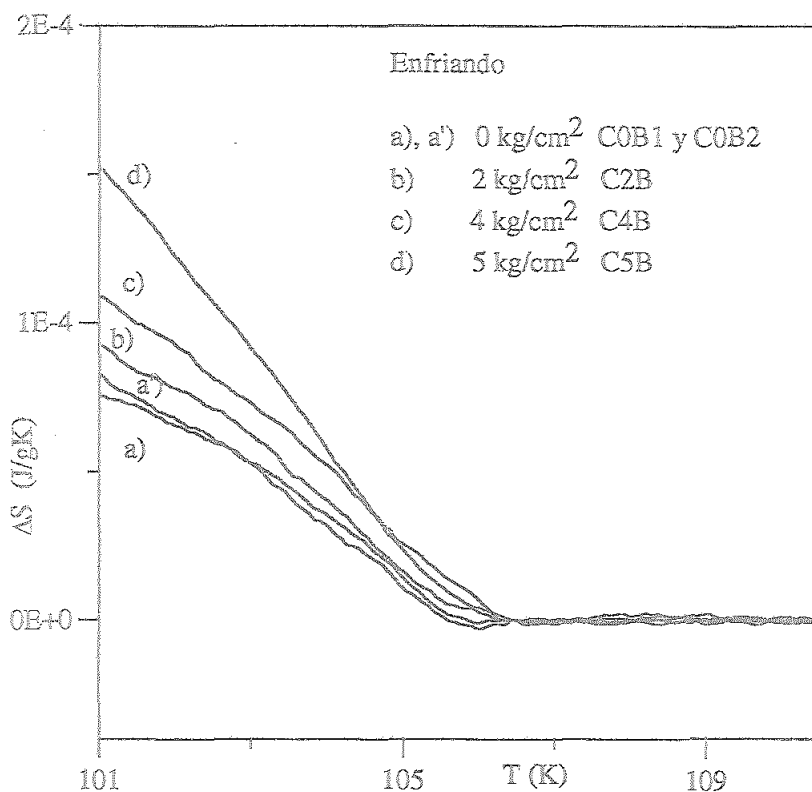


FIGURA 64. Exceso de entropía frente a la temperatura, enfriando para diferentes tensiones.

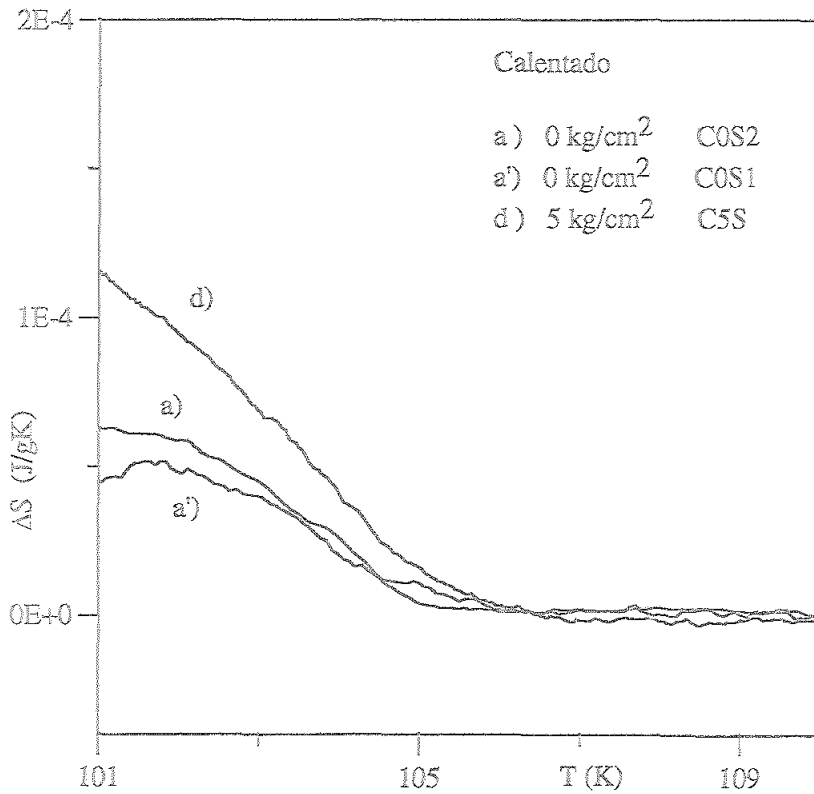


FIGURA 65. Exceso de entropía frente a la temperatura, calentado para diferentes tensiones.

Hay que hacer notar la ventaja de este método en el cálculo de la entropía. Dado que las experiencias se han llevado a cabo en condiciones cuasiestacionarias de variación de temperatura, se obtiene gran cantidad de datos, por lo que aunque en la medida de calor específico se tenga dispersión, esta queda compensada en la suma y la entropía se obtiene, como vemos en las figuras anteriores, con mayor precisión.

La correlación directa entre el exceso de entropía y el parámetro de orden estructural, Q , viene dada por la suposición de la teoría de Landau, que establece una dependencia cuadrática entre ambos:

$$\Delta S \propto Q^2 \quad \text{y} \quad \Delta S^{1/(2\beta)} \propto (T - T_c) \quad [15]$$

donde β es el exponente crítico del parámetro de orden.

Para calcular β usamos los resultados del exceso de entropía frente a la temperatura. Para cada tensión, vamos elevando ΔS a distintas potencias, hasta encontrar la mejor relación lineal entre $\Delta S^{1/(2\beta)}$ y T .

Como ejemplo podemos hacer el cálculo para una curva enfriando sin tensión (C0B1). En la figura 66 representamos $\Delta S^{1/(2\beta)}$, para distintos β , frente a la temperatura. En la misma figura representamos los distintos coeficientes de regresión frente a $1/2\beta$. El β que elegiremos será el que corresponda al máximo de esta función, en este caso corresponde a $1/2\beta=1,5 \Rightarrow \beta=0,33$.

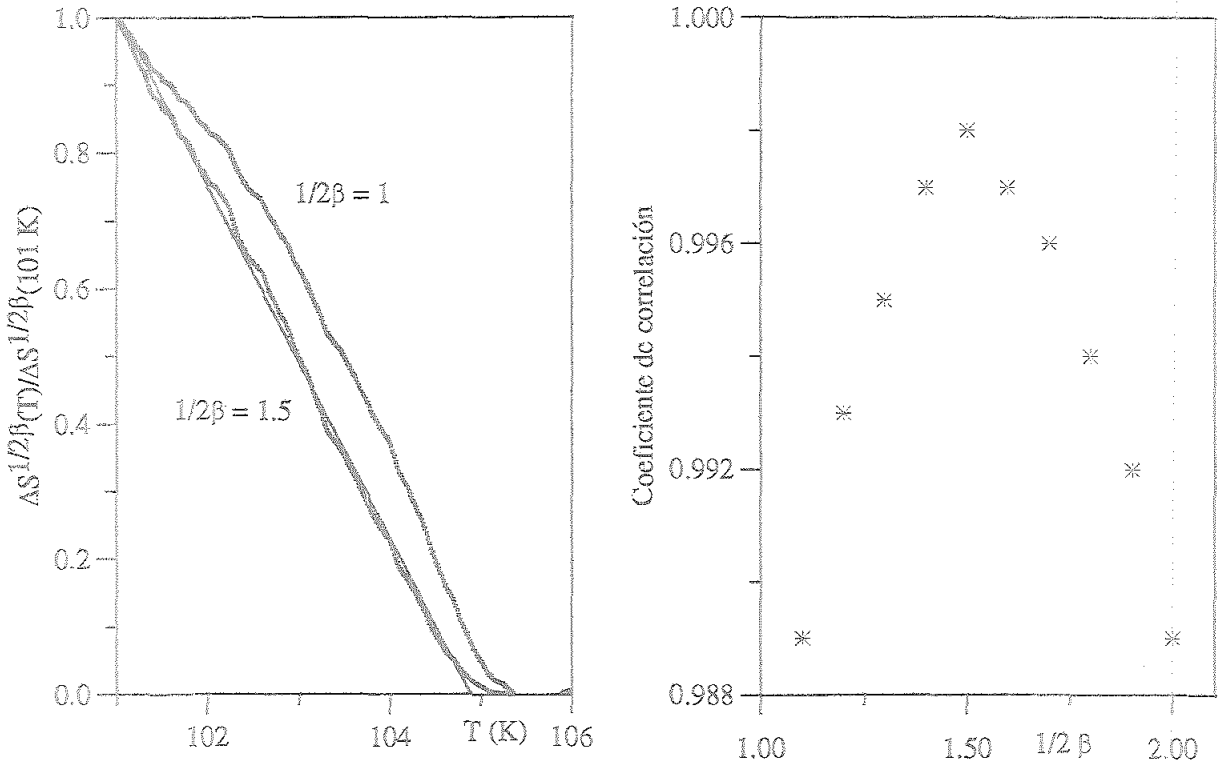


FIGURA 66. a) $\Delta S^{1/2\beta}$ frente a T , para $\beta=0,33$.

b) Coeficiente de regresión obtenido para cada β .

En la Tabla 5 (de la página 99) se muestran los distintos valores de β de mejor ajuste para cada tensión y también los valores del coeficiente de regresión para cada ajuste lineal. En la figura 67 se muestran la relación lineal obtenida para cada tensión enfriando y en la figura 68 para cada tensión calentando.

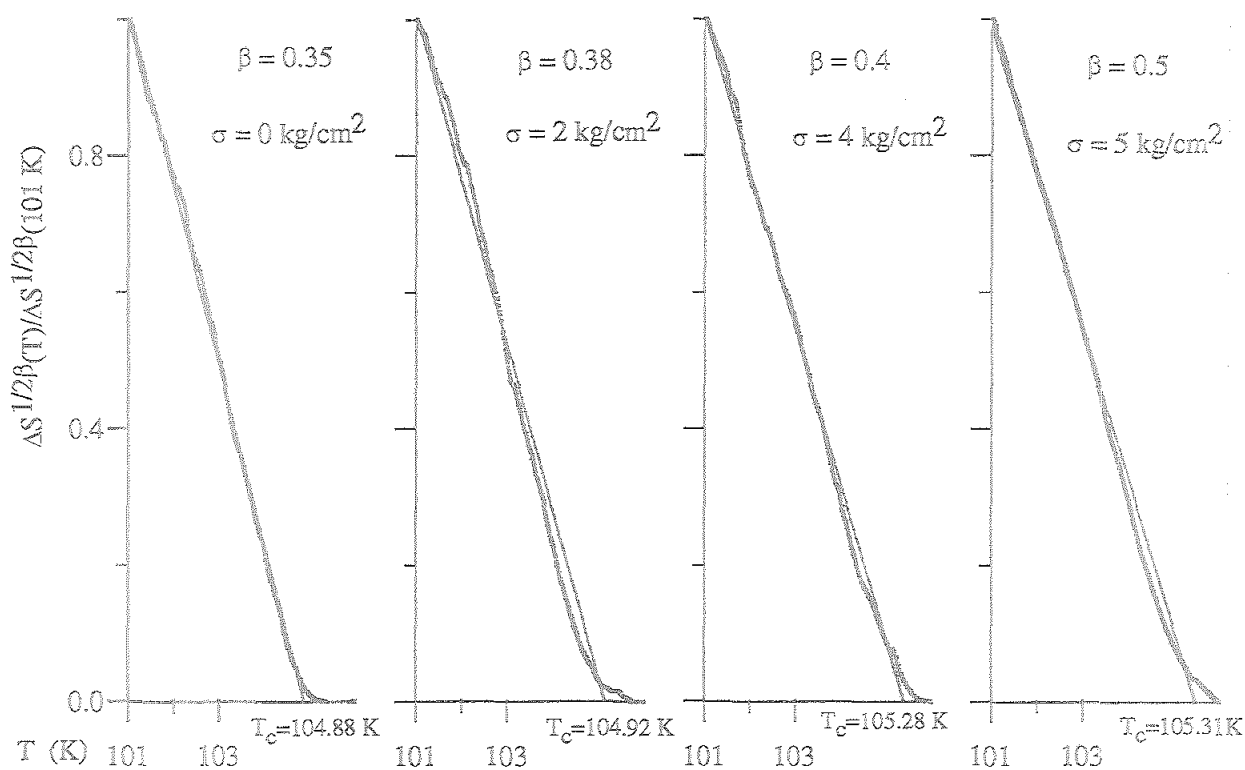


FIGURA 57. Ajuste lineal entre $\Delta S^{1/2\beta}$ y T , enfriando para diferentes tensiones.

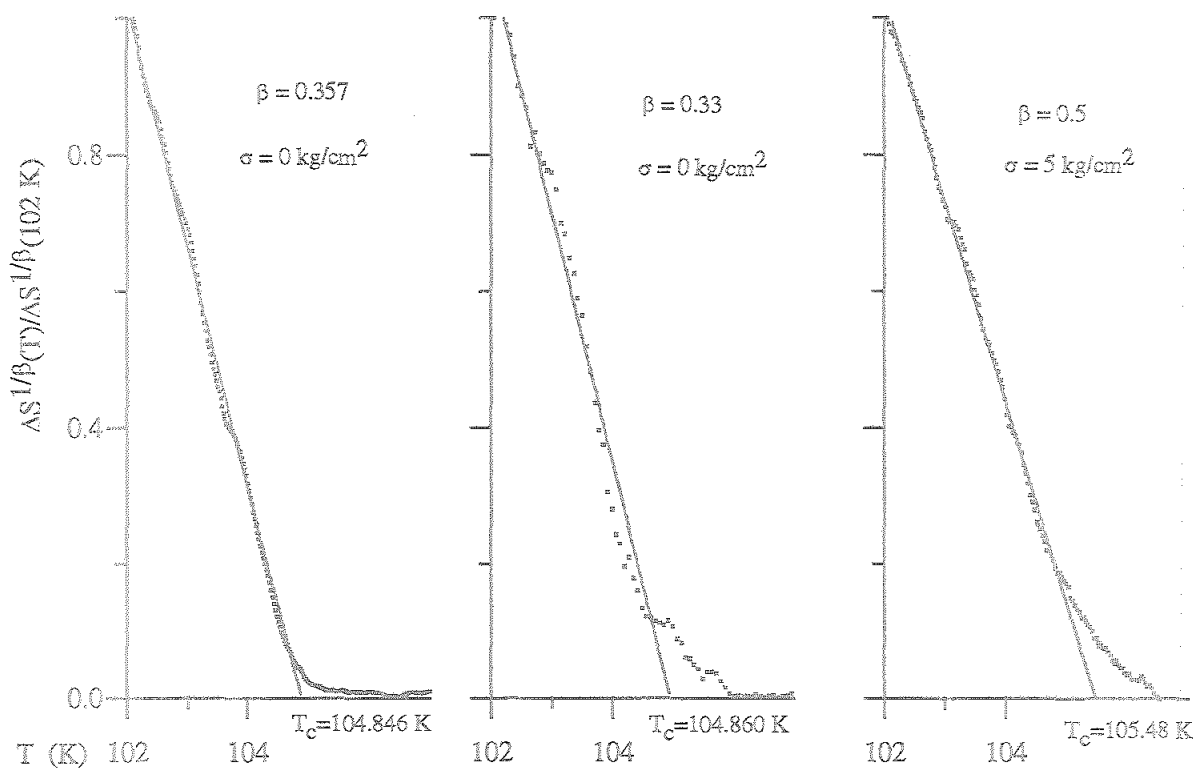


FIGURA 58. Ajuste lineal entre $\Delta S^{1/2\beta}$ y T , calentado para diferentes tensiones.

TABLA 5. Exponente crítico del parámetro de orden y temperatura de transición.

σ (kg/cm ²)	Nombre	velocidad (K/h)	β	r	T_c (K)
0	C0B1	enfriando (0,05)	0,33	0,998	104,88
0	C0B2	enfriando (0,06)	0,36	0,995	104,67
0	C0B3	enfriando (0,05)	0,38	0,999	104,79
2	C2B	enfriando (0,06)	0,38	0,996	104,92
4	C4B	enfriando (0,06)	0,4	0,998	105,28
5	C5B	enfriando (0,07)	0,5	0,998	105,31
0	C0S1	calentando (0,07)	0,36	0,997	104,85
0	C0S2	calentando(0,2)	0,33	0,98	104,86
5	C5S	calentando (0,1)	0,5	0,998	105,48

Volvamos ahora a la discusión de las observaciones experimentales del cristal libre de tensión, las cuales usaremos para comprobar la suposición hecha en la ecuación [15]. Como primer resultado encontramos (Tabla 5) que el exponente β es $0,35 \pm 0,02$. Este valor es próximo al valor de Ising y ligeramente inferior al valor anticipado del modelo de Heisenberg. También está muy próximo a los resultados obtenidos previamente por Muller y Berlinger (1971)²⁷ y a los de Steigmeier y Auderset (1973)²⁸, ambos autores obtuvieron $\beta = 0,33 \pm 0,02$. Este acuerdo se toma como justificación de la validez de la simple relación cuadrática entre el exceso de entropía y el parámetro de orden.

Estimaremos, ahora, la importancia de las pequeñas colas encontradas cerca de T_c , de la siguiente forma. El ángulo de rotación a la temperatura $T/T_c = 0,96$ es $\varphi = 0,67$ ²⁷ ($Q = A \times \varphi$). El exceso de entropía, para la muestra sin tensión, a la misma temperatura es $7,76 \times 10^{-5}$ J/gK ($\Delta S = B \times Q^2$), dando lugar a la relación:

$$\Delta S = B \times A^2 \times \varphi^2 = 1,73 \times 10^{-4} \varphi^2 \quad [16]$$

Usamos ahora esta estimación para evaluar a qué pueden deberse las pequeñas colas aparecidas cerca del punto de transición. La máxima amplitud de cualquiera de estas colas es $2,3 \times 10^{-6}$ J/gK. El ángulo de rotación (φ^2) equivalente, según la estimación anterior, es $1,3 \times 10^{-2}$. Este pequeño ángulo de rotación puede perfectamente deberse a defectos, superficies heterogéneas del campo de tensiones, etc. por lo que, estas pequeñas colas no serían debidas a efectos intrínsecos de la transición de fase. Podemos concluir, por tanto, que el exponente crítico del parámetro de orden,

β , encontrado para la muestra libre de tensiones, está muy próximo al encontrado por otros métodos experimentales y que no hay evidencia clara de correcciones adicionales de fluctuaciones a temperaturas cerca del punto de transición.

Usando la misma relación de escala [15], analizamos ahora el exceso de entropía en muestras sometidas a tensión uniaxial en la dirección cristalográfica [110]. Ignorando las pequeñas colas cerca del punto de transición, todas las curvas pueden describirse mediante leyes de potencia. El exponente β claramente aumenta con la tensión desde 0,35 hasta 0,5 (Tabla 5). Es decir, para una muestra con una tensión aplicada de 5 bar, la transición sigue el comportamiento de la teoría de campo medio. Recordemos que la tensión se ha aplicado en la dirección [110] por lo que hay componente de ésta sobre los ejes X e Y y en consecuencia todos los ejes de rotación se orientan en la dirección Z por lo que podemos considerar que la dimensionalidad del parámetro de orden es uno. Como predecíamos en la introducción teórica realizada anteriormente (página 56), con una tensión aplicada es posible evitar que el ángulo de rotación salte de una dirección cristalográfica equivalente a otra, comportándose entonces como predice la teoría de campo medio. En las muestras libres de tensiones debido a los saltos entre direcciones cristalográficas equivalentes, la dimensionalidad del parámetro de orden es tres, por lo que la descripción de Heisenberg en tres dimensiones es la más adecuada.

Simultáneamente encontramos que la temperatura de transición aumenta con la tensión. Esta temperatura la hemos definido como aquella temperatura a la cual se hace cero la ley de potencia de la entropía. Esta temperatura es 104,88 K para la muestra libre de tensiones y aumenta hasta 105,31 K para una tensión de 5 bar. Este resultado de la dependencia de T con la tensión es mucho mayor que el obtenido para la transición cúbica trigonal cuando se aplica una tensión a lo largo de la dirección cristalográfica [111] ²⁹. También excede a la pendiente de la curva de T_c frente a la presión obtenidas por Fossheim y Berre ⁴⁴ para tensiones mucho mayores que las aplicadas en nuestras experiencias. Sería conveniente un trabajo adicional para completar el diagrama p-T con suficiente precisión y obtener así firmes conclusiones del comportamiento para tensiones en la dirección [110]. Tales trabajos podrían encaminarse a verificar si hay dependencia lineal entre la tensión externa y la temperatura de transición, como predice la teoría de Landau para un estado uniforme o, por el contrario, si existe un régimen no lineal para pequeñas tensiones. En materiales ferroelásticos bajo tensión provocada por defectos, se ha encontrado tal comportamiento no lineal.

El resultado más relevante de nuestras investigaciones es que pequeñas tensiones uniaxiales aplicadas en la dirección [110] y velocidades de enfriamiento y

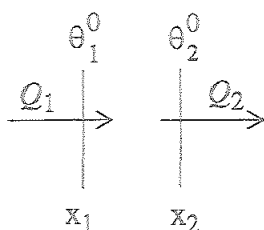
calentamiento extremadamente lentas, llevan a la transición de fase del SrTiO_3 a un comportamiento de teoría de campo medio. También hemos encontrado que el exceso de entropía a $T < T_c$ aumenta con la tensión uniaxial. Es tentador en este punto especular si el aumento de ΔS está directamente correlacionado con un aumento del ángulo de rotación en el estado de monodominio. Para clarificar esta cuestión se están realizando actualmente trabajos experimentales en colaboración con el profesor E. Salje del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Cambridge.

5. APÉNDICE

La calorimetría de flujo se ha aplicado previamente con éxito en la medida del calor específico y la conductividad térmica. Estos sistemas tienen su fundamento en la medida del flujo de calor que atraviesa la muestra entre dos estados estacionarios. En esta parte de la memoria y como aclaración de las expresiones de partida utilizadas en el apartado 2.2 "Método de medida" reproducimos los razonamientos seguidos por Del Cerro ⁷ para obtener la expresión del calor intercambiado a través de las superficies que limitan al sólido. Para ello se utiliza la transformada de Laplace de la ecuación diferencial de la conducción del calor en un sólido limitado por dos planos paralelos. Esta expresión del calor es la base para la deducción del calor específico o de la conductividad térmica en cualquier sistema experimental diseñado para la medida, a partir del flujo de calor.

5.1 Calor que atraviesa el contorno de un sólido entre dos estados estacionarios

Se considera un sólido homogéneo e isótropo delimitado por dos planos paralelos ($x=x_1$ y $x=x_2$) con una distribución inicial de temperatura estacionaria. Sea θ_1^0 y θ_2^0 la temperatura de x_1 y x_2 en ese estado inicial. A partir de aquí se disipa en el medio una potencia constante w por unidad de volumen. Después de un cierto tiempo τ_1 el sólido alcanza un nuevo estado estacionario. Sea θ_1^1 y θ_2^1 la temperatura de x_1 y x_2 en ese estado final. Se asume que la conducción del calor es unidimensional.



Cuando se disipa w se cumple:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = h \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{w}{c} H(t), \quad [17]$$

donde $H(t)$ es la función de Heaviside y donde t , h y c son respectivamente la temperatura, difusividad y capacidad calorífica volúmica.

A partir de la solución de la transformada de Laplace de la ecuación diferencial y de las condiciones de contorno, la transformada de la temperatura ($T_i(s,x) = L(\theta_i(t,x))$, $i=1,2$) y la transformada del flujo de calor ($I_i(s) = L(\dot{Q}_i(t))$, $i=1,2$) a través de los planos x_1 y x_2 se relacionan como:

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{Cs}{R}} \begin{bmatrix} \coth(RCs)^{1/2} - \operatorname{csch}(RCs)^{1/2} \\ \operatorname{csch}(RCs)^{1/2} - \coth(RCs)^{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 - \frac{W}{s^2 C} \\ T_2 - \frac{W}{s^2 C} \end{bmatrix} \quad [18]$$

donde R y C son la resistencia térmica y la capacidad térmica del sólido, respectivamente.

Usando el desarrollo en serie de la cotangente y de la cosecante hiperbólica e integrando por partes, obtenemos a partir de la ecuación [18]:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{\infty} \dot{Q}_1(t) e^{-st} dt = \int_0^{\infty} \frac{\theta_1(t) - \theta_2(t)}{R} e^{-st} dt + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2C}{(2m\pi)^2 + RCs} \int_0^{\infty} e^{-st} d(\theta_1(t) - \theta_2(t)) + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2C}{(2m+1)^2 \pi^2 + RCs} \times \\ &\times \left(\int_0^{\infty} e^{-st} d(\theta_1(t) + \theta_2(t)) - \frac{2W}{C} \int_0^{\infty} H(t) e^{-st} dt \right) \end{aligned} \quad [19]$$

donde $\dot{Q}_1(t)$ es el flujo de calor a través de x_1 .

Como estas integrales convergen, consideramos el límite cuando $s \rightarrow 0$, y obtenemos:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \dot{Q}_1(t) dt &= \int_0^{\infty} \frac{\theta_1(t) - \theta_2(t)}{R} dt + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2C}{(2m\pi)^2} \int_0^{\infty} d(\theta_1(t) - \theta_2(t)) + \\ &+ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 \pi^2} \times \left(\int_0^{\infty} 2C d(\theta_1(t) + \theta_2(t)) - 4 \int_0^{\infty} W H(t) dt \right) \end{aligned} \quad [20]$$

En este límite cuando $t \rightarrow \infty$ se ha alcanzado el régimen estacionario final, partiendo de un estado inicial estacionario, entonces:

$$Q_1 = \int_0^{\infty} \frac{\theta_1 - \theta_2}{R} dt + \frac{\pi^2}{8\pi^2} [2c(\Delta\theta_1 + \Delta\theta_1) - 4Q] + \frac{\pi^2}{24\pi^2} 2c(\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) \quad [21]$$

donde $\Delta\theta_i = \theta_i^1 - \theta_i^0$, Q es el calor disipado por el sólido y Q_1 es el calor total que ha pasado a través de x_1 entre $t=0$ y $t=\infty$ hasta obtener el estado estacionario final. Simplificando la expresión [21] y considerando que el tiempo τ_1 es suficientemente grande como para considerar que el sistema ya ha alcanzado el estado estacionario final, resulta:

$$Q_1 = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_1(t) - \theta_2(t)}{R} dt + C \left(\frac{1}{3} \Delta\theta_1 + \frac{1}{6} \Delta\theta_2 \right) - \frac{1}{2} Q \quad [22]$$

De la misma forma, a partir de la ecuación [18], podemos deducir el calor, Q_2 , que ha pasado a través de x_2 , entre $t=0$ y $t=\tau_1$, obteniendo:

$$Q_2 = \int_0^{\tau_1} \frac{\theta_1(t) - \theta_2(t)}{R} dt - C \left(\frac{1}{6} \Delta\theta_1 + \frac{1}{3} \Delta\theta_2 \right) + \frac{1}{2} Q \quad [23]$$

Obviamente, las expresiones [22] y [23] se simplifican en situaciones más simples, por ejemplo, cuando la distribución de temperatura en los estados inicial o final (o en ambos) es uniforme, o bien cuando no hay disipación en el sólido, $Q=0$, como ocurre para caso en el que nosotros las hemos aplicado.

A partir de las dos últimas ecuaciones, continuamos el desarrollo teórico de la medida del calor específico en el apartado *Método de medida*.

6. CONCLUSIONES

6.1

Se ha construido un nuevo sistema experimental especialmente diseñado para el estudio de las transiciones de fase de primer o de segundo orden en materiales ferroelásticos-ferroeléctricos con la posibilidad de aplicar sobre las muestras un campo de tensiones externo, un campo eléctrico o bien ambos simultáneamente. El estudio se realiza a partir de la medida del calor específico y del calor latente usando calorimetría de flujo.

El dispositivo experimental y los medidores de flujo tienen geometría y características especiales que permite que sea el propio sensor de medida de flujo de calor el que aplica la tensión uniaxial sobre el cristal con lo que se evitan las pérdidas caloríficas inherentes a la utilización de cualquier otro mecanismo de aplicación de la tensión mecánica.

El rango de temperatura de trabajo es desde temperatura ambiente hasta 75K. El control riguroso de la temperatura y la estabilidad térmica del sistema permiten realizar las medidas experimentales en régimen cuasiestacionario de enfriamiento o calentamiento, con lo que se obtiene: información detallada del comportamiento del calor específico en los alrededores de la transición de fase y un elevado número de datos en un intervalo de temperatura pequeño lo que permite el cálculo preciso del exceso de entropía por integración de los valores de calor específico.

La fuerza electromotriz desarrollada por los fluxímetros permite detectar cuando se produce un efecto disipativo en la muestra o una transición de fase de primer orden. En este último caso es posible detectar los valores de calor específico afectados por el calor de transición y eliminarlos de la medida, obteniendo sólo calor específico en condiciones de equilibrio, por lo que consideramos este sistema experimental muy adecuado para el estudio de transiciones de fase de primer orden.

6.2

Utilizando este nuevo sistema experimental se ha estudiado la transición de fase del cristal dihidrógeno fosfato de potasio deuterado (DKDP).

El cristal DKDP con un grado de deuteración del 80% presenta una transición de fase de primer orden a 207,93 K. Este cambio de fases se produce en equilibrio de coexistencia de fases, desarrollando un calor latente 1,28 J, cuando se enfría lentamente de la fase paraeléctrica a la ferroelástica-ferroeléctrica.

En régimen cuasiestático de calentamiento desde la fase ferroeléctrica-ferroelástica, el cambio de fases se produce bruscamente pasando por un estado metaestable sobrecalentado aún ferroeléctrico, enfriándose posteriormente para dar la temperatura de transición a la misma temperatura que enfriando.

El calor específico obtenido experimentalmente cada 0,03 K, presenta alrededor de la temperatura de transición una serie de máximos y mínimos anómalos que hemos demostrado que son debidos al calor de transición y que no corresponden al calor específico de equilibrio del DKDP.

El calor específico de equilibrio en régimen de enfriamiento presenta una forma típica de una transición de fase de primer orden. A partir de 4K por debajo de la temperatura de transición se cumple la teoría de Landau con un potencial 2-4-6 con el término en Q^2 negativo como corresponde a una transición de fase de primer orden. Cerca de la temperatura de transición (hasta 1K) se obtiene una dependencia logarítmica del calor específico con la temperatura.

La forma de la curva en régimen de calentamiento presenta una "cola" mayor por encima y por debajo de la transición que la obtenida enfriando.

Hemos aplicado una tensión uniaxial de 5 kg/cm² en la dirección cristalográfica [110], poniendo de manifiesto que esta tensión no afecta al calor específico de este cristal.

6.3

Se ha medido por primera vez la influencia de una tensión mecánica uniaxial sobre el calor específico de un cristal, en este caso el cristal ferroelástico titanato de estroncio.

Los valores absolutos de calor específico obtenidos cada 0,02K y sin tensión uniaxial aplicada coinciden con los encontrados en la bibliografía así como la anchura y el incremento de calor específico a la temperatura de transición.

Similarmente a como ocurre en un cristal ferroeléctrico cuando se le aplica un campo eléctrico, al aplicar la tensión uniaxial en la dirección cristalográfica [110] la anchura de la transición aumenta.

Se ha calculado el incremento de entropía de esta transición de fase para las diferentes tensiones uniaxiales aplicadas, mediante integración de los datos de calor específico. A partir de la relación cuadrática entre el exceso de entropía y el parámetro de orden dada por la teoría de Landau se ha calculado la variación con la temperatura del exponente crítico de dicho parámetro de orden. Una vez justificada la validez de dicha relación, hemos puesto de manifiesto que el exponente crítico del parámetro de orden en la transición de fase del titanato de estroncio aumenta desde $0,35 \pm 0,02$ para un cristal libre de tensiones hasta 0,5 para una tensión uniaxial aplicada de 5 bar. Este hecho significa: que sin tensión uniaxial aplicada la transición de fase del cristal titanato de estroncio puede ser descrita mediante el modelo de Heisenberg en tres dimensiones, y que pequeñas tensiones uniaxiales aplicadas en la dirección [110] y velocidades de enfriamiento y calentamiento extremadamente lentas, llevan a la transición de fase del SrTiO_3 a un comportamiento de teoría de campo medio.

Esto se ha interpretado teniendo en cuenta los siguientes hechos: la transición de fase del SrTiO_3 está esencialmente relacionada con la rotación del grupo octaédrico TiO_6 ; durante la rotación se produce una deformación de la red de cúbica a tetragonal, siendo el eje de giro el eje tetragonal. Por tanto, sin tensión uniaxial aplicada el eje de giro puede ser cualquiera de los tres ejes cristalográficos equivalentes entre sí en una red cúbica y el parámetro de orden puede considerarse tridimensional. Al aplicar la tensión uniaxial en la dirección [110], el eje tetragonal tiende a orientarse en la dirección perpendicular [001], por lo que la dimensionalidad del parámetro de orden puede considerarse uno, comportándose el cristal como un ferroelástico impropio cuyo exponente crítico es 0,5.

Las investigaciones desarrolladas a lo largo de esta memoria ha dado lugar a los siguientes trabajos:

- [1] M. C. Gallardo, J. Jiménez and J. del Cerro. "*Experimental device for measuring the influence of a uniaxial stress on specific heat: Application to the strontium titanate ferroelastic*", Rev. Sci. Instrum. 66(11), 5288 (1995)
- [2] M. C. Gallardo, J. Jiménez, J. del Cerro and E.K.H. Salje, "*Structural phase transition in SrTiO₃ under uniaxial stress [110]: a calorimetric study*", J. of Physics: Condensed Matter (Aceptado 1995)
- [3] M. C. Gallardo, J. Jiménez, J. del Cerro and E.K.H. Salje "*Simultaneous measurements of specific heat of ferroelastic crystal under uniaxial stress*". Ferroelectrics (Proceedings of the EMF8). (1995)

7. REFERENCIAS

- [1] Salje, E and Hoppman, G., *Mat. Res. Bull.* 11, 1545 (1976)
- [2] Salje, E. "*Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals.*" Cambridge University Press (1990)
- [3] Sato, M, Y. Soejima, N. Ohama, A. Okazaki, H. J. Scheel and K. A. Muller *Phase Transitions* 5, 207 (1985)
- [4] Baloga, J. D. y C. W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.* 48, 2, 105 (1977)
- [5] Bruce, A. D. and R. A. Cowley, "*Structural phase transitions*", Taylor and Francis, London UK (1981)
- [6] Calvet, E. and H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1963).
- [7] Del Cerro J., *Phys. E: Sci. Instrum.* 20 609 (1987)
- [8] Del Cerro J., S. Ramos and M. Sanchez-Laulhe, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 20 612 (1987)
- [9] Del Cerro J., *Journal of Thermal Analysis*, 34, 335 (1988)
- [10] Del Cerro J. and S. Ramos, *Ferroelectrics Letters*, 16, 119 (1993)
- [11] Hatta, I., Y. Shiroishi, K. A. Muller and W. Berlinger, *Phys. Rev. B* 16, 1138 (1977)
- [12] Reese, W. and L. F. May, *Phys. Rev.*, 162, 510 (1967).
- [13] Jona, F. and G. Shirane, "*Ferroelectrics Crystals*", Pergamon Press Inc., New York, (1962)
- [14] Reese, W. and L. F. May, *Phys. Rev.*, 167, 504 (1968).
- [15] Reese, W., *Phys. Rev.*, 181, 905 (1969).
- [16] Bornarel, J. and R. Cach, *Ferroelectrics*, 124, 345 (1991)
- [17] Brezina, B., A. Fousková and F. Smutný, *Phys. Stat. Sol. (a)* 11, K149 (1972)

- [18] Nelmes R. J. et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, L1023 (1985)
- [19] Andrews S. R. and Cowley R.A., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 615 (1986)
- [20] Sidnenko E. C. and Gladkii V. V., *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 861 (1973)
- [21] Bantle, W., *Helv., Phys. Acta*, **15**, 373 (1942)
- [22] Strukov, B. A., M. Amin, and V.A. Kopchik, *Phys. Stat. Sol.* **27**, 741 (1968)
- [23] Khachaturyan, A. G., *Sov. Phys. Solid State* **8**, 2131 (1967)
- [24] Stasyuk, I. V., I. R. Zachek, R. R. Levitskii, K. V. Kukushkin (Institute for Condensed Matter Physics, Ukraine)
- [25] Lines M. E. and A. M. Glass, "*Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*", Clarendon Press, Oxford (1977)
- [26] Darlington, C. N. W. 1990 in E. K. H. Salje, "*Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals*", Cambridge Univ. Press. Cambridge UK
- [27] Muller, K. A. and W. Berlinger, *Phys. Rev. Lett* **26**, 13 (1971).
- [28] Steigmeier, E. F. and H. Auderset, *Solid State Commun.* **12**, 565 (1973).
- [29] Muller, K. A., W. Berlinger and J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. Lett* **25**, 734 (1970).
- [30] Fisher M. E. and Jasnow D (1974) in "*Phase Transitions and Critical Phenomena*" Vol 4 ed. C. Domb and M.S. Green (Ac Press, New York, US).
- [31] Strukov, B. A., T. L. Skomorokhova and M. V. Rozhdestvenskaya, *Soviet Phys.-Crystall.* **17** 1099 (1977).
- [32] Franke, V. and E. Hegenbarth, *Phys. Status Solidi A* **25**, K17 (1974).
- [33] Salamon, M. B., P. R. Garnier, B. Golding, and E. Buehler, *J. Phys. Chem.Solids* **35**, 851 (1974).
- [34] Garnier, P. R. *Phys. Lett. A* **35** 413 (1971).
- [35] Jiménez, J., E. Rojas, and M. Zamora, *J. Appl. Phys.* **56**(11), 3353 (1984).
- [36] Reese, W., and L. F. May, *Phys. Rev.*, **162**, 510 (1967)



- [37] Salje, E., and B. Wruck, *Phys. Rev B*, **28**, 6510 (1983)
- [38] Todd, S. S. and R. E. Lorenson, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2043 (1965)
- [39] Muller, K. A., W. Berlinger and F. Waldner, *Phys. Rev. Lett* **21**, 814 (1968).
- [40] Shirane, G. and Y. Yamada, *Phys. Rev.* **117**, 859 (1968).
- [41] Sorge, G., G. Schmidt, E. Hegenbarth, and CH. Frenzel, *Phys. stat. sol.* **37**, K17 (1970).
- [42] Golding, B., *Phys. Rev. Letters* **25**, 1437 (1970).
- [43] Ramos, S., J. de Cerro and M. Zamora, *Phys. Stat. Sol(a)* **61**, 307 (1980).
- [44] Fosheim, K. and B. Berre, *Phys. Rev B*, **5**, 3292 (1972)

ÍNDICE DE FIGURAS

1. INTRODUCCIÓN	3
1. Ciclo de Histéresis experimental y estructura del cristal $Pb_3(PO_4)_2$	5
2. Parámetro de orden definido como el ángulo de rotación del grupo TiO_6 .	14
3. Parámetros de la red en función de la temperatura y deformación espontánea en el cristal $SrTiO_3$, obtenido mediante técnicas de rayos X (Sato 1985).	14
4. Esquema de las posibles rotaciones del grupo octaédrico.	16
2. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL , MÉTODO DE MEDIDA Y CALIBRACIONES	19
5. Esquema del sistema de medida	20
6. Diagrama del calorímetro	24
7. Sistema de llaves	26
8. Esquema reducido del sensor de medida y distribución de temperatura en el estado estacionario inicial	31
9. A) Calibración del fuelle B) Calibración del transductor	37
10. Esquema real del conjunto fuelle-transductor	38
11. $A_0(T)$ sin y con tensión uniaxial aplicada	40
12. $\alpha(T)$ sin tensión uniaxial aplicada	41
13. Distribución de temperatura durante la medida de β .	42
14. $\beta(T)$ sin tensión uniaxial aplicada	42
3. ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE PRIMER ORDEN DEL CRISTAL DKDP	43
15. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.	46
16. Calor específico frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.	46
17. 1) Distribución espacial de la temperatura en el sensor en régimen cuasiestacionario de enfriamiento: a) cuando no se disipa en t_1 y t_2 , b) cuando hay disipación en ambas resistencias. 2) E_0 y E_1 frente al tiempo en el caso de que aunque se modifique el cero experimental E_1 , toda la potencia disipada en t_1 y t_2 se emplease en aumentar la	

temperatura de la muestra.	47
18. E_0 frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.	48
19. E_0 y E_1 , frente al tiempo, enfriando y sin tensión uniaxial.	49
20. Temperatura del bloque y del cristal junto a flujo de calor, enfriando y sin tensión uniaxial.	50
21. Calor específico frente a la temperatura del cristal, enfriando y sin tensión uniaxial.	51
22. Calor específico de equilibrio frente a la temperatura, enfriando y sin tensión uniaxial.	53
23. Intento de ajuste de la línea de base 1) $c_B = A + B \times T$, 2) $c_B = A + B \times T + C \times T^2$ y 3) $c_B = A + B/T$.	54
24. Calor específico del cristal DKDP obtenido por: a) Strukov (1968) y Bantle (1942). b) Nuestras medidas en la misma escala que las de Strukov.	55
25. Calor específico del cristal DKDP obtenido por Reese (1968).	55
26. $\Delta c/T^2$ frente a $\log[(T-T_{max})/T_{max}]$. Se obtiene una dependencia logarítmica en la fase simétrica.	56
27. Intento de ajuste a la TCM de la parte singular de c	57
28. Divergencia a) exponencial y b) logarítmica obtenida por Reese (1968)	58
29. Divergencia a) exponencial y b) logarítmica obtenida con los datos de calor específico de equilibrio.	58
30. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, calentando y sin tensión uniaxial.	59
31. Calor específico frente a la temperatura del bloque, calentando y sin tensión uniaxial.	60
32. Temperatura de la muestra frente al tiempo, calentando y sin tensión uniaxial.	61
33. Calor específico frente a la temperatura del cristal, calentando y sin tensión uniaxial.	62
34. Calor específico frente a la temperatura, enfriando y calentando sin tensión.	63
35. Dependencia logarítmica para $T > T_{max}$	63
36. Para $T < T_{max}$ se cumple la TCM a partir de 4 K.	64

37. Para T muy próxima a T _{max} , la singularidad de c sigue siendo logarítmica con T.	64
38. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, enfriando y sin tensión uniaxial.	65
39. Evolución de la temperatura del cristal en el tiempo, enfriando y sin tensión uniaxial.	66
40. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, calentando y sin tensión uniaxial.	68
41. Flujo de calor frente a la temperatura, enfriando y calentando y sin tensión uniaxial.	69
42. Evolución de la temperatura del cristal frente al tiempo, calentando y sin tensión uniaxial.	69
43. Flujo de calor frente a la temperatura, enfriando con tensión uniaxial.	72
44. Calor específico frente a la temperatura del bloque, enfriando con tensión	72
45. Evolución de la temperatura del cristal frente al tiempo, enfriando con tensión.	73
46. Calor específico de equilibrio frente a la temperatura, enfriando con tensión.	73
47. Calor específico de equilibrio frente a la temperatura, enfriando con y sin tensión.	74
48. Flujo de calor frente a la temperatura del bloque, calentado con tensión.	75
49. Calor específico frente a la temperatura del bloque, calentando con tensión.	76
50. Evolución de la temperatura del cristal en el tiempo, calentando con tensión	76
51. Calor específico frente a la temperatura, enfriando y calentando con tensión.	77
4. ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE SEGUNDO ORDEN DEL CRISTAL SrTiO ₃ SOMETIDO A TENSIÓN UNIAXIAL	78
52. Esquema de la dirección cristalográfica en la que se aplica la tensión uniaxial. Esta tensión tiene una componente en la dirección [100] y otra en la [010].	80
53. Calor específico enfriando sin tensión frente a la temperatura (C0B1).	82
54. Calor específico del cristal SrTiO ₃ obtenido por A) Franke (1974) y B) Garnier (1971).	82
55. Curva escalón y datos experimentales de mejor ajuste para C0B1.	85
56. Calor específico enfriando sin tensión.	86
57. Calor específico calentando sin tensión a distintas velocidades.	87
58. Calor específico enfriando y calentando sin tensión.	88
59. Calor específico enfriando con una tensión uniaxial de 5 bar.	89

60. Calor específico enfriando sin y con tensión uniaxial aplicada.	90
61. Calor específico enfriando con distintas tensiones uniaxiales.	92
62. Calor específico enfriando y calentando con una tensión uniaxial de 5 bar	93
63. Calor específico calentando con distintas tensiones aplicadas.	94
64. Exceso de entropía frente a la temperatura, enfriando para diferentes tensiones.	95
65. Exceso de entropía frente a la temperatura, calentado para diferentes tensiones.	96
66. a) $\Delta S^{1/2\beta}$ frente a T, para $\beta=0,33$. b) Coeficiente de regresión obtenido para cada β .	97
67. Ajuste lineal entre $\Delta S^{1/2\beta}$ y T, enfriando para diferentes tensiones.	98
68. Ajuste lineal entre $\Delta S^{1/2\beta}$ y T, calentado para diferentes tensiones.	98