

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

# **DESARROLLO Y APLICACIÓN DE LA CALORIMETRÍA FOTOPIROELÉCTRICA AL ESTUDIO DE TRANSICIONES DE FASE**

Directores: Agustín Salazar Hernández y Alberto Oleaga Páramo  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Departamento de Física Aplicada I

**MEMORIA**

**presentada para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas por**

**MARTA MASSOT PÉREZ**

Bilbao, Noviembre de 2008



# Agradecimientos

Mucha gente ha contribuido de un modo u otro a que esta tesis sea una realidad y a todos quiero manifestarles mi más profundo agradecimiento.

A mis directores de tesis, Dr. Agustín Salazar y Dr. Alberto Oleaga, muchas gracias por haberme dado la oportunidad de trabajar durante estos años con vosotros y por la paciencia, dedicación y disponibilidad que habéis demostrado día a día.

Este proyecto tampoco habría sido posible sin la financiación de la UPV, que me ha permitido sobrevivir estos años.

Le estoy muy agradecida a todo el personal del Departamento de Física Aplicada I de la UPV, por crear un ambiente de trabajo tan agradable y por la gran acogida que me brindaron desde el primer día. Gracias por todos los buenos ratos que me habéis hecho pasar.

No me puedo olvidar de mencionar la gran ayuda que siempre me ha ofrecido el Dr. José Ángel García. Él me abrió las puertas del mundo de la investigación y me regaló muchos consejos que han resultado acertadísimos. Muchas gracias, José Ángel.

El día a día se ha hecho mucho más llevadero gracias a mis compañeros: Santi, Naiara, Sara, Esti, Ricardo, Asier y Javi. Gracias por vuestro apoyo incondicional y por animarme y apoyarme en los momentos duros. Os debo mil cafés.

El trabajo te permite conocer mucha gente, pero he tenido la gran suerte de vivir la transformación de colegas a amigos de muchos de ellos. Alfonso, Naiara, Patricia, Aintzane, Leire... me alegro de haberos conocido más allá del trabajo. Gracias por todo, que es mucho.

Y por último, quisiera darle las gracias a mi familia, pero por mucho que escriba, no encuentro la forma de expresar lo contenta que estoy de tenerles cerca y todo lo que me han ayudado y apoyado en todos los momentos de mi vida. Espero que sigamos disfrutando juntos. Sois mi punto de referencia.

*“Cáete siete veces y levántate ocho”*

Proverbio chino



*A mi familia.*



# Índice.

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Conducción del calor en sólidos .....</b>	<b>5</b>
2.1. Ecuación de difusión del calor .....	5
2.2. Generación de ondas térmicas en un material.....	9
2.3. Reflexión y refracción de ondas térmicas. ....	12
2.4. Propiedades térmicas de materiales homogéneos e isótropos. ....	15
<b>3. Teoría de la calorimetría fotopiroeléctrica .....</b>	<b>19</b>
3.1. Piroelectricidad y señal piroeléctrica .....	19
3.2. Resolución de un sistema de multicapas .....	22
3.2.1. Influencia del gas.....	27
3.2.2. Influencia de la grasa térmica en la señal fotopiroeléctrica.....	29
3.2.3. Influencia del efecto piezoeléctrico del detector .....	30
3.2.4. Influencia del medio posterior en la señal fotopiroeléctrica.....	33
3.2.5. Influencia de la luz parásita y del ruido electrónico .....	35
3.3. Medida de las propiedades térmicas en función de la temperatura .....	36
<b>4. Descripción de los dispositivos experimentales .....</b>	<b>39</b>
4.1. Descripción del dispositivo experimental para medir a temperatura ambiente.....	39
4.2. Dispositivo experimental para realizar medidas entre 77-400 K.....	44
4.3. Dispositivo experimental para realizar medidas entre 10-300 K.....	48
4.4. Dispositivo experimental para realizar medidas entre 400-700K.....	52
4.4.1. El sistema calefactor.....	54

4.4.2. La estanqueidad del sistema .....	55
4.4.3. El sistema eléctrico.....	56
<b>4.5. Optimización de las medidas en función de la temperatura .....</b>	<b>58</b>
4.5.1. Influencia de la calidad de las muestras .....	58
4.5.2. Influencia del ritmo de calentamiento .....	60
4.5.3. Diferencias en las medidas realizadas en rampas de subida y bajada de temperatura.....	61
4.5.4. Influencia del desenfoco del láser.....	62

## **5. Estudio del comportamiento crítico de las propiedades térmicas de sólidos mediante la calorimetría fotopiroeléctrica ..... 65**

<b>5.1. Breve introducción a las transiciones de fase .....</b>	<b>65</b>
5.1.1. Teoría de Landau para las transiciones de fase de segundo orden. ....	72
5.1.2. Algunos modelos para describir las transiciones de fase magnéticas.....	73
5.1.2.1. Modelo de Ising .....	73
5.1.2.2. Modelo de Heisenberg .....	74
5.1.2.3. Modelo XY .....	74
<b>5.2. Comportamiento crítico de las propiedades térmicas del <math>\text{KMnF}_3</math>.....</b>	<b>76</b>
5.2.1. Introducción.....	76
5.2.2. Características de la muestra. ....	77
5.2.3. Medidas del $\text{KMnF}_3$ mediante la técnica PPE.....	78
5.2.4. Caracterización de la transición magnética a $T_N=86.6 \text{ K}$ .....	80
5.2.4.1. El calor específico.....	82
5.2.4.2. La difusividad térmica .....	84
5.2.4.3. La conductividad térmica.....	85
5.2.5. Conclusiones.....	87
<b>5.3. Comportamiento crítico de las propiedades térmicas de la familia de manganitas <math>\text{RMnO}_3</math> (R= La, Pr, Nd, Sm).....</b>	<b>88</b>
5.3.1. Introducción .....	88
5.3.2. Resultados experimentales .....	90
<b>5.4. Comportamiento crítico de las propiedades térmicas del NiO y del CoO .....</b>	<b>95</b>
5.4.1. Introducción.....	95
5.4.2. Comportamiento crítico de la transición del NiO.....	96
5.4.3. Comportamiento crítico de la transición del CoO .....	100
5.4.4. Conclusiones.....	103
<b>5.5. Comportamiento crítico de las propiedades térmicas del <math>\text{Rb}_2\text{CoF}_4</math>. ....</b>	<b>104</b>



5.5.1. Introducción.....	104
5.5.2. Resultados experimentales .....	104
5.5.3. Conclusión.....	106
<b>5.6. Comportamiento crítico de la difusividad térmica del <math>\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}</math>.....</b>	<b>107</b>
5.6.1. Introducción.....	107
5.6.2. Resultados experimentales .....	108
5.6.3. Estudio de la fase ferroeléctrica.....	109
5.6.4. Estudio de la fase paraeléctrica.....	112
5.6.5. Conclusiones.....	113
<b>5.7. Comportamiento crítico de la difusividad térmica del <math>\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6</math>. .....</b>	<b>114</b>
5.7.1. Introducción.....	114
5.7.2. Resultados experimentales. ....	115
5.7.3. Estudio de la fase ferroeléctrica.....	117
5.7.4. Estudio de la fase paraeléctrica.....	119
5.7.5. Conclusiones.....	123
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>125</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>131</b>



# Capítulo 1

## Introducción

El efecto fototérmico consiste en la producción de calor por absorción de fotones. Cuando un haz de luz incide sobre un material, parte de su energía se transforma en calor difundándose por él. Si el haz de luz está modulado periódicamente, se generan en el material ondas térmicas y acústicas que provocan diversos efectos físicos como por ejemplo la variación de la reflectividad de la superficie de la muestra, la variación de su emisividad, la deformación de la superficie por expansión térmica, la aparición de un gradiente en el índice de refracción tanto en el material como en el medio que lo rodea, etc.

En los últimos tiempos se han desarrollado diferentes técnicas capaces de detectar estos efectos. Podemos destacar: la técnica fotopiroeléctrica, en la que por medio de un transductor piroeléctrico se detectan las variaciones de la temperatura de la muestra, la radiometría infrarroja, en la que con un detector de infrarrojos se miden las variaciones de la emisividad infrarroja de la muestra, la fotodeformación, con la que se mide la desviación periódica sufrida por un haz de luz que se refleja en la superficie del material como consecuencia de las deformaciones que surgen por efecto de la dilatación, la fotoacústica, en la que un micrófono o un transductor piezoeléctrico detectan respectivamente las variaciones en la presión del gas que rodea la muestra o la onda acústica que se propaga por el sólido, la termorreflectancia, con la que se miden las variaciones de intensidad de un haz de láser que se refleja en la superficie de la muestra debido a la variación del coeficiente de reflexión o la técnica mirage, que detecta la desviación periódica de un haz de láser como consecuencia de la variación del índice de refracción de la muestra o del gas que la rodea. En la literatura podemos encontrar una amplia revisión general de las técnicas fototérmicas y de sus aplicaciones (*Sell J.A., 1989, Mandelis A. et al, 1987, 1992, 1994 y 2001, Sanchez-Lavega A. y Salazar A., 2000*).

La técnica fotopiroeléctrica (PPE), técnica en la que vamos a basar esa tesis, se ha utilizado en los últimos veinte años para medir las propiedades térmicas de sólidos y líquidos tanto orgánicos como inorgánicos. En su configuración habitual, se hace incidir sobre una de las caras de la muestra un haz de luz modulado mientras que la otra cara está en contacto con un detector piroeléctrico. Esta iluminación periódica produce una onda térmica que se propaga por la muestra y llega al detector que la transforma en señal eléctrica, de la que mediante unas sencillas relaciones, se puede extraer información sobre las propiedades térmicas de la muestra (difusividad térmica, calor específico, conductividad térmica y efusividad térmica). La técnica PPE presenta dos ventajas fundamentales: en primer lugar, debido a su elevada sensibilidad, permite obtener una excelente relación señal-ruido utilizando una iluminación de baja intensidad, que introduce en la muestra un gradiente de temperatura muy pequeño. Por otra parte, permite obtener la dependencia con la temperatura de las propiedades térmicas con una única medida en subida o bajada. La combinación de ambas cualidades hace de esta técnica una herramienta idónea para estudiar la evolución de las propiedades térmicas en el entorno de las transiciones de fase. A día de hoy, no conocemos ninguna otra técnica que sea tan precisa como la técnica PPE a la hora de medir con precisión la difusividad y la conductividad térmica.

El objetivo que nos planteamos al iniciar el trabajo que ha conducido a la presente memoria fue el optimizar al máximo las posibilidades que ofrece la técnica fotopiroeléctrica para el estudio del comportamiento crítico de las propiedades térmicas de materiales en el entorno de una transición de fase. En primer lugar, realizamos un estudio de los diferentes efectos que pueden dar lugar a una distorsión de la señal PPE, encontrando la forma de minimizar dichos efectos, pero quizás el objetivo más ambicioso fue el proponernos ampliar el rango de temperaturas en el que poder realizar medidas. Hasta el año 2004, en el que empecé este trabajo, el grupo de técnicas fototérmicas de la Universidad del País Vasco (UPV) disponía de un equipo capaz de realizar medidas en el rango de temperaturas de 77 a 400 K. Durante estos años hemos adaptado un criostato comercial para poder realizar medidas PPE a bajas temperaturas, ampliando el rango hasta los 10 K. Además, hemos diseñado y desarrollado un nuevo calorímetro fotopiroeléctrico que permite realizar medidas hasta los 700 K. De esta forma, disponemos en la actualidad de diversos equipos que nos permiten medir la evolución de las propiedades térmicas de sólidos en el rango de temperaturas de 10 a 700 K.

El resto de a presente memoria está estructurada en cinco capítulos. El Capítulo 2 está dedicado a los fundamentos de la conducción del calor en sólidos. Al final de dicho capítulo hay una breve descripción del significado físico de las propiedades térmicas en materiales sólidos. En el Capítulo 3 podemos ver los fundamentos teóricos de la técnica PPE. Partiendo de una breve descripción de los materiales piroeléctricos, aplicaremos la teoría de conducción de calor con el objetivo de encontrar una expresión para la señal recogida por el detector en función de las propiedades del material. A continuación mostraremos el análisis cuantitativo de los diversos efectos que pueden perturbar la señal PPE y explicaremos cómo hemos conseguido evitarlos o minimizarlos al máximo. El Capítulo 4 se

centra en la descripción de los equipos necesarios para realizar una medida PPE. En él encontraremos un análisis pormenorizado de los sistemas utilizados para realizar medidas tanto a una temperatura fija variando la frecuencia, como en el rango de temperaturas de 77 a 400 K con la frecuencia constante. En este capítulo encontraremos además una explicación detallada de la adaptación de un criostato comercial para realizar medidas PPE. Veremos los problemas que hemos ido encontrando y solucionando en dicho proceso de adaptación. Por último mostraremos el diseño y desarrollo de un calorímetro totalmente creado por nosotros, que permite actualmente medir en el rango de temperaturas de los 400 a los 700 K, y con el que esperamos llegar incluso a temperaturas más altas en un futuro. En el Capítulo 5 se recogen los resultados, análisis y discusión de algunos de los materiales que han sido objeto de estudio con la técnica PPE. Para facilitar la comprensión de los aspectos teóricos, encontraremos al principio del capítulo una breve descripción de las teorías de transiciones de fase a la que seguirá un análisis sobre las medidas térmicas de las transiciones de fase de materiales magnéticos ( $\text{KMnF}_3$ , manganitas,  $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$  y monóxidos de metales de transición) y ferroeléctricos ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  y  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ). El  $\text{KMnF}_3$  es interesante debido a la variedad de transiciones de fase que presenta y sobre las que hemos aportado nueva información. La magnetorresistencia colosal de las manganitas (óxidos de manganeso con estructura perovskita) hacen de estos materiales un interesante objeto de estudio por las potenciales aplicaciones industriales, al que hemos añadido un análisis sobre el comportamiento crítico de las propiedades térmicas obtenido mediante la técnica PPE. El  $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$  nos ha dado la ocasión de comprobar la validez de nuestra técnica para caracterizar el comportamiento crítico correspondiente al modelo 2D Ising. En cuanto a los monóxidos de metales de transición, su interés radica en la disparidad de opiniones que hemos encontrado sobre el carácter de su transición de fase y sobre el que hemos aportado nueva e interesante información, al disponer tanto de muestras de gran calidad como de medidas térmicas de alta resolución en el entorno próximo de la transición magnética. Hemos estudiado el  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  porque es un material con prometedoras aplicaciones tecnológicas en dispositivos acustoelectrónicos y optoelectrónicos y el  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  porque presenta un diagrama de fase particular con fuertes influencias sobre el carácter de sus transiciones de fase. Además, las teorías sobre el comportamiento crítico de las propiedades térmicas de los materiales ferroeléctricos están aún lejos de estar completas, por lo que los resultados experimentales que aportamos pueden servir para confirmar futuras teorías. El último capítulo es un compendio de las conclusiones a las que hemos llegado tras estos años de trabajo.



# Capítulo 2

## Conducción del calor en sólidos.

En este capítulo vamos a estudiar los fenómenos predominantes en el transporte de calor en sólidos y cuáles son las propiedades que definen la conducción del calor en un material. También veremos cómo interpretar la solución de la ecuación de conducción del calor en el caso de que se deposite energía de forma modulada en la superficie del sólido. Por último, encontraremos una breve descripción del significado físico de las propiedades térmicas.

### 2.1 Ecuación de difusión del calor.

El calor es la transferencia de energía debida a una diferencia de temperatura. Se transmite mediante mecanismos de conducción, convección y radiación. En la mayoría de los procesos reales los tres mecanismos anteriores se encuentran presentes en mayor o menor medida y se cuantifican mediante ecuaciones que relacionan el flujo de calor  $\vec{q}$ , con la temperatura del cuerpo  $T$  o con su gradiente  $\vec{\nabla}T$ .

En materiales sólidos, la conducción del calor se debe fundamentalmente a las vibraciones de la red, salvo en los conductores eléctricos en los que los electrones de conducción son los principales responsables. La ecuación apropiada para describir la conducción del calor en un cuerpo homogéneo e isótropo es la ley de Fourier, cuya expresión es (Almond D.P. y Patel P.M., 1996):

$$\vec{q}_{con} = -K\vec{\nabla}T, \quad (2.1)$$

donde  $K$  es una característica del material llamada conductividad térmica y depende de la temperatura. En este caso la conductividad se representa mediante un escalar e indica la capacidad del material para conducir el calor. El calor transferido es proporcional al gradiente de la temperatura y el signo menos de la ecuación implica que el calor fluye de las zonas calientes a las zonas frías.

El proceso de convección se produce por la intervención de un fluido en la transmisión del calor. En el caso de tener un sólido rodeado por un fluido que se encuentra a una temperatura  $T_\infty$ , la ecuación que relaciona el flujo del calor con la temperatura del sólido en su superficie  $T_s$  se conoce como la ley del enfriamiento de Newton (*Carslaw H.S. y Jaeger J.C., 1959*) cuya expresión es:

$$q_{conv} = h(T_s - T_\infty). \quad (2.2)$$

De la ecuación (2.2) se deduce que el flujo de calor en estos procesos es proporcional a la diferencia entre la temperatura de la superficie del cuerpo y la temperatura del fluido, relacionados mediante la constante de proporcionalidad  $h$ , conocida como el coeficiente de convección de transferencia de calor, que depende no sólo de las propiedades del fluido, sino también de su velocidad, geometría o flujo. Los valores de  $h$  para gases se encuentran en un rango comprendido entre  $2-25 \text{ W/m}^2\text{C}$ .

Por su parte, la radiación térmica es debida a la emisión electromagnética que realiza un cuerpo por efecto de su temperatura. El máximo flujo de calor debido a este proceso que puede emitir un cuerpo viene expresado por la ley de Stefan-Boltzmann:

$$q_{rad} = \sigma_{SB} T_s^4, \quad (2.3)$$

donde  $\sigma_{SB} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$  es la constante de Stefan-Boltzmann. Sólo un cuerpo negro (emisor perfecto) puede emitir tanta energía. Para los demás cuerpos, la expresión del flujo de calor emitido se expresa mediante:

$$q_{rad} = \epsilon \sigma_{SB} T_s^4, \quad (2.4)$$

donde  $\epsilon$  es la emisividad del cuerpo que puede tomar valores positivos y menores (o igual, en el caso del cuerpo negro) que 1. En general es difícil determinar el intercambio de radiación producida entre dos cuerpos, es decir, el balance neto entre la radiación emitida por un cuerpo y la absorbida por él mismo como consecuencia de la radiación proveniente del otro. Hay un caso frecuente, cuando un cuerpo con una temperatura superficial  $T_s$  está rodeado completamente por otro, por ejemplo de un gas, a temperatura  $T_g$ . En esta situación el balance de radiación viene dado por:

$$q_{rad} = \epsilon \sigma_{SB} A (T_s^4 - T_g^4), \quad (2.5)$$



siendo  $A$  el área del cuerpo.

Observando las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.5) y considerando que en nuestros experimentos los cambios de temperatura inducidos van a ser muy pequeños, podemos asumir que el único efecto significativo es el de conducción de calor.

Se puede determinar el campo de temperatura de un cuerpo, es decir, su distribución espacio temporal, aplicando el principio de conservación de la energía a un diferencial de volumen de dicho cuerpo. Siendo el material homogéneo e isótropo y en ausencia de fuentes internas de generación de calor, el campo de temperaturas de un cuerpo viene expresado por la ecuación de difusión de calor (Carslaw H.S. y Jaeger J.C., 1959):

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad (2.6)$$

donde  $D$  es la difusividad térmica del material, que queda definida como  $D=K/\rho c$ , siendo  $\rho$  la densidad del material y  $c$  su calor específico. La ecuación (2.6) es la herramienta básica para el análisis de la conducción del calor bajo las condiciones en las que trabajamos en la técnica fotopiroeléctrica.

En el caso de que el material sea anisótropo, la ecuación (2.1) en la que  $K$  es un escalar, y la (2.6) no son válidas ya que en ellas la conductividad térmica es independiente de la dirección y el flujo de calor  $\vec{q}$  es normal a las superficies isotermas del sólido. Si tomamos un sistema de referencia ortogonal ( $OX_1, OX_2, OX_3$ ), las componentes del flujo  $q_i$  en los materiales anisótropos, a lo largo de  $OX_i$ , con  $i=1,2,3$  dependen en general de los gradientes de temperatura a lo largo de los tres ejes, por lo que la ecuación (2.1) se generaliza a un expresión de la forma (Necati Özlüsk M., 1980):

$$q_i = - \sum_{j=1}^3 K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad i=1, 2, 3, \quad (2.7)$$

y por lo tanto la conductividad térmica queda definida mediante un tensor de rango dos:

$$K = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Según la relación de reciprocidad (Casimir H.B.G., 1945),  $K_{ij}=K_{ji}$ , donde  $i,j = 1,2,3$  lo que reduce los coeficientes de la conductividad térmica de 9 a 6, que además cumplen que los coeficientes de la diagonal principal son positivos  $K_{ii}>0$  (Prigogine I., 1961) y  $K_{ii}K_{jj}-K_{ij}^2>0$  siendo  $i \neq j$ .

Por lo tanto, en un sistema de coordenadas rectangular, la ecuación (2.7) para un material anisótropo teniendo en cuenta las relaciones que cumplen los coeficientes de la conductividad térmica se expresa mediante (Necati Özlüsk M., 1980):

$$K_{11} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + K_{22} \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + K_{33} \frac{\partial^2 T}{\partial x_3^2} + 2K_{12} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} + 2K_{13} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_3} + 2K_{23} \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_3} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2.9)$$

Todo tensor de segundo orden simétrico y de valores reales es diagonalizable, por lo que siempre se puede encontrar un sistema de referencia (X,Y,Z) en el que la conductividad se exprese como:

$$K = \begin{pmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

A dichos ejes se les denomina ejes principales y a las componentes  $K_x$ ,  $K_y$  y  $K_z$  se les conoce como conductividades principales.

Si sometemos a una lámina de un material anisótropo de un grosor mucho menor que las dimensiones de su superficie, cuyas caras estén cortadas perpendicularmente a uno de los ejes principales (por ejemplo al Z), a un gradiente de temperatura entre las caras opuestas de la lámina y perpendicular a estas, la temperatura va a depender exclusivamente de z, lo que implica que:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (2.11)$$

Por lo tanto, las componentes del flujo de calor a lo largo de las direcciones 0X, 0Y y 0Z, teniendo en cuenta las expresiones (2.7), (2.10) y (2.11) quedan reducidas únicamente a:

$$q_z = -K_z \frac{dT}{dz}. \quad (2.12)$$

El flujo de calor entre las caras opuestas de la lámina se representa mediante la componente  $q_z$ , ya que las otras dos indican el flujo transversal del calor. Así, el análisis del problema resulta idéntico al caso de una lámina isótropa a la que se le aplica un flujo de calor unidimensional, por lo que conociendo el gradiente de temperatura  $dT/dz$  y la componente del flujo  $q_z$ , se puede determinar la componente  $K_z$  de la conductividad térmica. Realizando el mismo proceso con láminas cortadas perpendicularmente a los otros ejes principales se pueden obtener las otras dos componentes principales de la conductividad térmica de un material anisótropo. Esto amplía el campo de aplicación de la técnica fotopiroeléctrica, ya que no sólo se puede aplicar a materiales isótropos, sino que puede dar información sobre las propiedades térmicas de materiales anisótropos.

## 2.2 Generación de ondas térmicas en un material.

El concepto de ondas térmicas se utiliza para describir las soluciones de la ecuación de difusión del calor en presencia de una fuente de excitación periódica. Las llamadas ondas térmicas no son estrictamente ondas, ya que no transportan energía (Salazar A, 2006), pero su semejanza matemática con las ondas reales permite interpretar muchos experimentos fototérmicos a través de teorías ondulatorias (Marín E., 2007, Marín E., 2008, Mandelis A et al., 2001).

Para explicar la generación de ondas térmicas y su propagación en un material consideramos el caso más sencillo, que consiste en un material homogéneo, isótropo, opaco y semiinfinito que se extiende a lo largo del eje  $x$ , y cuya superficie se encuentra en el plano  $X=0$  (Fig. 2.1). Sometemos el material a un calentamiento armónico, iluminando su superficie con un haz de luz modulado en intensidad, de la forma:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} (1 + \cos(\omega t)), \quad (2.13)$$

siendo  $I_0$  la intensidad de la fuente de iluminación y  $\omega = 2\pi f$  la frecuencia angular de la modulación.

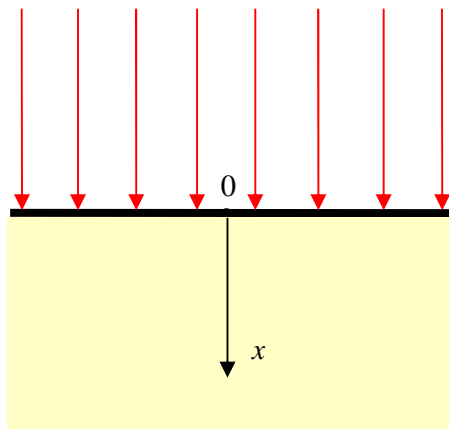


Fig. 2.1 Material opaco semiinfinito sometido a una iluminación plana modulada.

En estas condiciones, la temperatura en cualquier punto del material una vez alcanzado el régimen estacionario viene dada por (Fig. 2.2):

$$T(x,t) = T_{amb} + T_{dc}(x) + T_{ac}(x,t), \quad (2.14)$$

siendo  $T_{amb}$  la temperatura ambiente,  $T_{dc}$  un incremento de la temperatura por encima de la temperatura ambiente no dependiente del tiempo, cuyo valor es el que obtendríamos al iluminar la muestra con una iluminación constante de intensidad  $I_0/2$  y  $T_{ac}$  una oscilación periódica de la temperatura de la misma frecuencia que la frecuencia de la iluminación y que se puede expresar como la parte real de:

$$T_{ac}(x,t) = T_{ac}(x)e^{i\omega t}. \quad (2.15)$$

Sustituyendo la ecuación (2.15) en (2.6), encontramos que la componente espacial  $T_{ac}(x)$  satisface la ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2 T_{ac}(x) - \sigma^2 T_{ac}(x) = 0, \quad (2.16)$$

donde  $\sigma = (i\omega/D)^{1/2}$  y cuya solución general es de la forma:

$$T_{ac}(x) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x}. \quad (2.17)$$

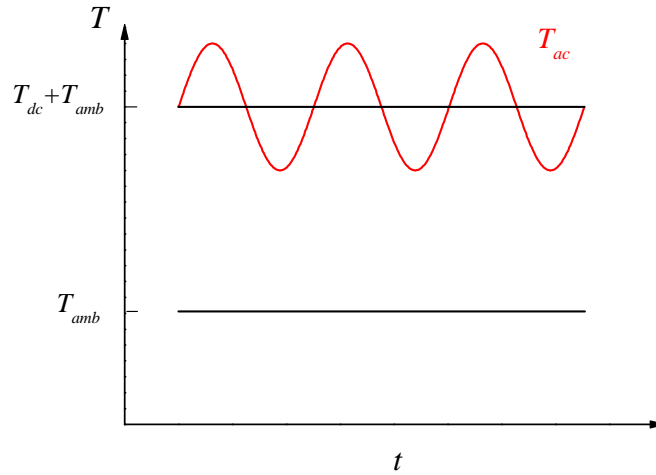


Fig. 2.2 Componentes de la temperatura en la superficie (plano  $X=0$ ) de un cuerpo sometido a una iluminación modulada una vez que se ha alcanzado el régimen estacionario.

Las constantes  $A$  y  $B$  de la ecuación (2.17) se determinan mediante las condiciones de contorno adecuadas de este caso concreto:

1. La temperatura cuando  $x \rightarrow \infty$  debe ser finita, por lo que  $B=0$ .
2. La condición de continuidad del flujo aplicada a la superficie del material implica:

$$-K \left. \frac{dT_{ac}}{dx} \right|_{x=0} = K \sigma A e^{-\sigma x} \Big|_{x=0} = \frac{I_0}{2}, \quad (2.18)$$

de donde se obtiene  $A = I_0 / 2K\sigma$ .

Por lo tanto, sustituyendo  $A$  y  $B$  en (2.15) obtenemos:

$$T_{ac}(x,t) = \frac{I_0}{2K\sigma} e^{-\sigma x} e^{i\omega t} = \frac{I_0}{2\sqrt{2\pi f}} \frac{\sqrt{D}}{K} e^{-\frac{x}{\mu}} e^{i\left(\omega t - \frac{1}{\mu}x - \frac{\pi}{4}\right)}. \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) representa una onda plana, armónica, de la misma frecuencia  $f$  que la excitación y cuya amplitud se amortigua fuertemente a medida que penetra en el material. El parámetro  $\mu = (D/\pi f)^{1/2}$  que se conoce como *longitud de difusión térmica*, representa la distancia recorrida por la onda hasta que su amplitud decae en un factor  $e$  o, lo que es equivalente, hasta que la fase disminuye un radián, y sirve para caracterizar la distancia que penetra la onda en el material.

Comparando la evolución de la amplitud y de la fase de la expresión (2.19) en función de la profundidad de penetración ( $x/\mu$ ), se encuentra que la amplitud decrece exponencialmente al aumentar  $x/\mu$ , mientras que la fase lo hace linealmente (Fig. 2.3). Además, la temperatura en la superficie de la muestra  $T_{ac}(x=0)$ , se encuentra desfasada  $45^\circ$  respecto a la excitación.

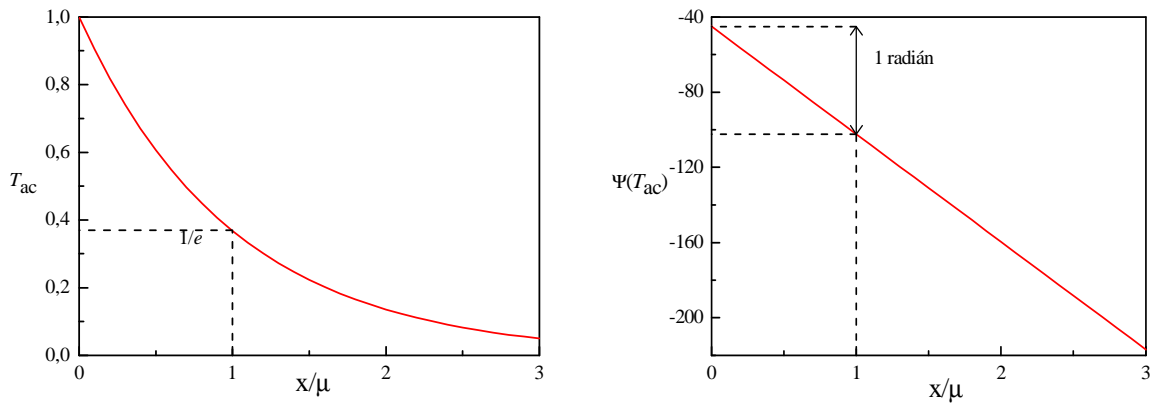


Fig. 2.3 Amplitud normalizada  $T_{ac}$ , y fase  $\psi(T_{ac})$  de la componente oscilatoria de la temperatura, en función de la penetración relativa  $x/\mu$ , para un material opaco, isotrópico, homogéneo y semiinfinito.

Para un material dado, la región alcanzada por la onda térmica se puede controlar por medio de la frecuencia de modulación. La máxima penetración se consigue a frecuencias bajas (del orden de los  $mHz$  a  $Hz$ ), mientras que a frecuencias elevadas, del orden de  $kHz$  a  $MHz$ , la distancia recorrida se reduce drásticamente. Por otro lado, una vez fijada la frecuencia de modulación, la onda penetra más en un material de alta difusividad térmica como el cobre, el aluminio o el diamante (Tabla 2.1, en el apartado 2.4), que en uno que sea mal conductor térmico como un polímero o el vidrio. Por ejemplo, en el caso de un bloque de cobre, la longitud de difusión térmica es de  $2\text{ mm}$  a  $10\text{ Hz}$ , pero se reduce a  $6\text{ }\mu\text{m}$  a  $1\text{ MHz}$ , mientras que en un material polimérico variará de  $80\text{ }\mu\text{m}$  a  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  en dicho rango de frecuencias, debido a su reducida difusividad.

Un material se considera *térmicamente grueso* a una frecuencia dada, cuando su espesor  $l$  es mayor que la longitud de difusión térmica del material,  $l > \mu$ , de forma que la onda térmica prácticamente no alcanza la parte posterior del material.

## 2.3 Reflexión y refracción de ondas térmicas.

La ecuación de ondas térmica se puede utilizar para obtener los coeficientes de reflexión y transmisión cuando una onda incidente atraviesa una barrera térmica, de forma similar al caso de las ondas acústicas. Supongamos que tenemos dos medios (1 y 2), situados respectivamente uno en  $x > 0$  y el otro en  $x < 0$  (Fig. 2.4) y que el plano  $X=0$  actúa como frontera entre ellos. Los ángulos de incidencia, reflexión y transmisión respecto al eje normal son  $\theta_i$ ,  $\theta_r$  y  $\theta_t$  respectivamente. Las expresiones de las ondas térmicas incidente, reflejada y transmitida serán:

$$\begin{aligned} T_i &= A \exp(-\sigma_1 x \cos \theta_i - \sigma_1 y \sin \theta_i + i\omega t), \\ T_r &= AR \exp(\sigma_1 x \cos \theta_r - \sigma_1 y \sin \theta_r + i\omega t), \\ T_t &= AT \exp(-\sigma_2 x \cos \theta_t - \sigma_2 y \sin \theta_t + i\omega t), \end{aligned} \quad (2.20)$$

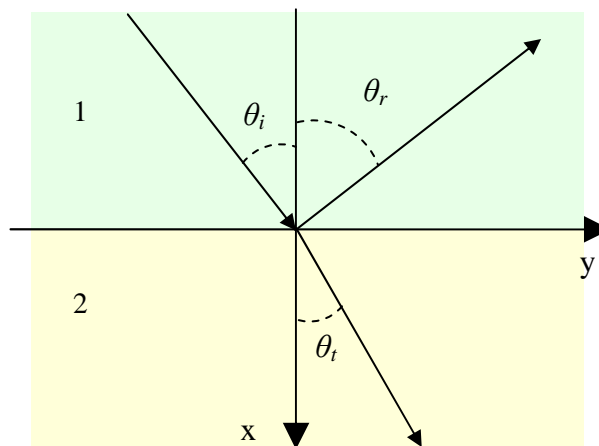


Fig. 2.4 Reflexión, refracción y transmisión de una onda térmica en una frontera térmica.

siendo  $A$  la amplitud de la onda térmica incidente en  $(0,0)$  y  $R$  y  $T$  los coeficientes de reflexión y transmisión de la onda térmica en la frontera entre los medios. Se pueden determinar los valores de estos coeficientes teniendo en cuenta que la continuidad de la temperatura en el plano  $X=0$  en todo instante  $t$  implica:

$$A \exp(-\sigma_1 y \sin \theta_i) + AR \exp(-\sigma_1 y \sin \theta_r) = AT \exp(-\sigma_2 y \sin \theta_t). \quad (2.21)$$

Esta condición debe cumplirse en todo el plano  $X=0$ , por lo que los exponentes deben ser iguales a lo largo de dicho plano. Esto nos lleva unas expresiones de la siguiente forma:

$$\sigma_1 y \sin \theta_i = \sigma_1 y \sin \theta_r = \sigma_2 y \sin \theta_t. \quad (2.22)$$

De esta expresión se deducen las leyes de reflexión y refracción:

$$\theta_i = \theta_r, \quad (2.23)$$

$$\frac{\text{sen}(\theta_i)}{\sqrt{D_i}} = \frac{\text{sen}(\theta_t)}{\sqrt{D_t}}$$

Por otra parte, de la continuidad del flujo en el plano  $X=0$  obtenemos otra relación:

$$K_1\sigma_1 \cos(\theta_i) - RK_1\sigma_1 \cos(\theta_r) = TK_2\sigma_2 \cos(\theta_t). \quad (2.24)$$

Considerando la ecuación (2.23) y como  $T=1+R$  en  $(x,y)=(0,0)$  según (2.21), obtenemos que los coeficientes de refracción y transmisión térmicos se expresan en función de los ángulos incidente y transmitido mediante:

$$R = \frac{\cos(\theta_i) - b \cos(\theta_t)}{\cos(\theta_i) + b \cos(\theta_t)}, \quad (2.25)$$

$$T = \frac{2 \cos(\theta_i)}{\cos(\theta_i) + b \cos(\theta_t)},$$

siendo  $b = \frac{K_2\sigma_2}{K_1\sigma_1} = \frac{\sqrt{K_2\rho_2c_2}}{\sqrt{K_1\rho_1c_1}} = \frac{e_2}{e_1}$ , donde  $e = \sqrt{K\rho c}$  es la efusividad térmica, que proporciona

una medida del acoplamiento térmico entre los dos medios. La efusividad juega el mismo papel en las ondas térmicas que la impedancia en las ondas mecánicas o que el índice de refracción en las ondas electromagnéticas.

Si la incidencia de la onda térmica es normal, es decir si  $\theta_i=0$ , situación habitual en la técnica fotopiroeléctrica, los ángulos  $\theta_i = \theta_r = 0$ , lo que hace que los coeficientes de reflexión y transmisión en  $X=0$  queden reducidos a:

$$R = \frac{1-b}{1+b}, \quad (2.26)$$

$$T = \frac{2}{1+b}, \quad (2.27)$$

expresiones que son análogas a los coeficientes de reflexión y transmisión de las ondas electromagnéticas y acústicas. Ambos coeficientes dependen de  $b$ . Conviene analizar algunos ejemplos para entender mejor el papel dicho coeficiente. Para ello veamos el caso en el que tenemos dos medios, 1 y 2, en perfecto contacto térmico. Por el medio 1 se propaga una onda térmica hacia la derecha e incide en el medio 2, generando una onda que se transmite al medio 2 y otra que es reflejada

y vuelve por el medio 1. Supongamos que ambos medios tienen efusividades y conductividades muy diferentes, lo que nos lleva a analizar los siguientes casos límite:

- En el caso en el que  $e_2 \ll e_1$  y  $K_2 \ll K_1$ , es decir en el que el medio 1 es un buen conductor del calor, por ejemplo un metal, y el medio 2 es un mal conductor del calor, como el aire (Fig. 2.5), tenemos que  $b \approx 0$ , y sustituyendo en (2.26) y (2.27) obtenemos que  $R \sim 1$  y  $T \sim 2$ . Introduciendo estos valores en las ecuaciones (2.20) vemos que la onda térmica se transmite al medio 2. Además, la onda incidente y la reflejada están en fase. Sin embargo, desde el punto de vista estático, en el que hay una transmisión de calor dc, el hecho de que el medio 2 tenga una conductividad muy baja implica que el calor que le llega desde el medio 1 no se propaga prácticamente por el medio 2, lo que puede resultar paradójico, ya que en este caso nos encontramos con que sí se transmite una onda térmica, pero el calor apenas pasa al medio 2.

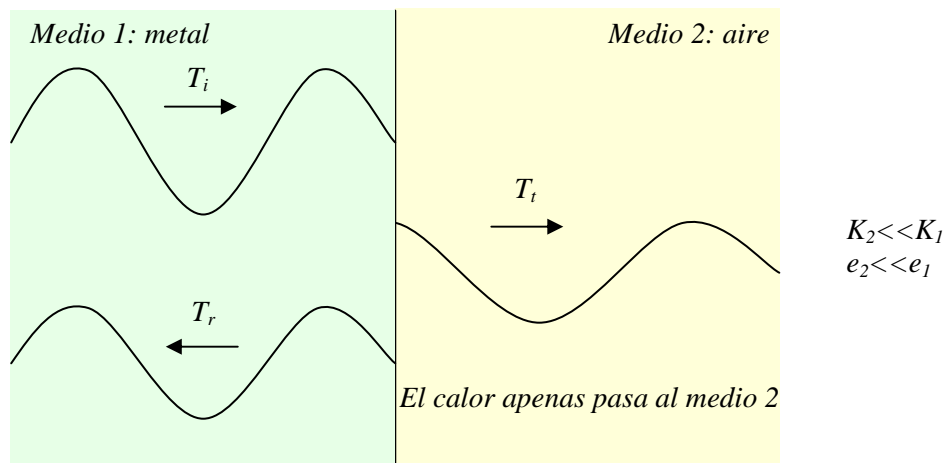


Fig. 2.5 Incidencia de una onda térmica de un medio buen conductor del calor (1) a uno malo (2).

- En el caso opuesto en el que  $e_2 \gg e_1$  (Fig. 2.6), es decir, en el que el medio 2 es un excelente conductor del calor como un metal y el medio 1 no lo es, como es el caso de un gas, obtenemos de nuevo sustituyendo en (2.26) y (2.27) que  $R \sim -1$  y  $T \sim 0$ . Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (2.20) nos encontramos con que una onda incidente desde el medio 1 no se transmite al medio 2, ya que  $T=0$ . Además, la onda incidente y la reflejada están desfasadas  $180^\circ$ . En este caso, hablamos de la existencia de un espejo térmico. Desde el punto de vista estático, el calor pasa del medio 1 al medio 2 debido a que el medio 2 es un buen conductor del calor, lo cual puede resultar de nuevo paradójico.



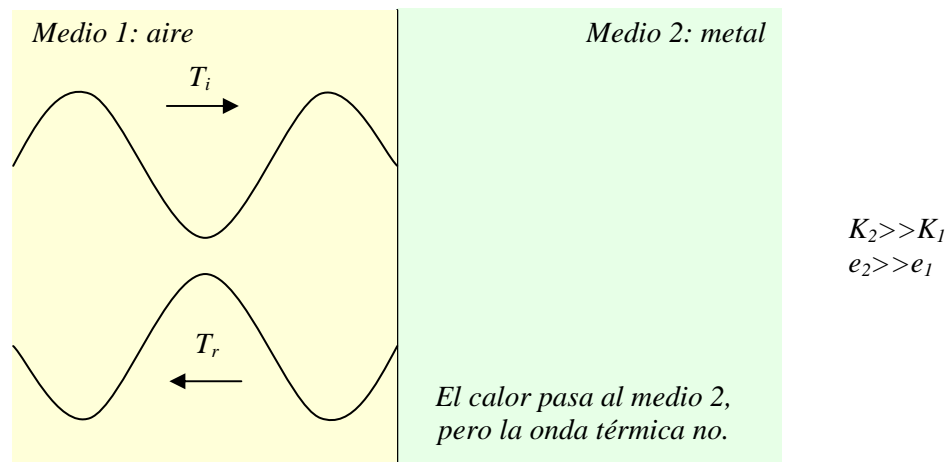


Fig. 2.6 Incidencia de una onda térmica de un medio mal conductor del calor (1) a uno excelente (2).

Con este análisis queremos subrayar la importancia de comprender que no es lo mismo transmitir una cantidad de calor entre dos medios que transmitir una onda térmica entre ambos. Las propiedades térmicas que rigen estos comportamientos son diferentes en cada caso, lo que puede implicar, como hemos visto, que aun cuando no hay prácticamente transmisión de energía térmica de un cuerpo a otro se puede transmitir una onda térmica entre ambos o que, justo en el caso opuesto, no es posible la transmisión de una onda térmica entre dos medios que sí intercambian energía térmica.

## 2.4 Propiedades térmicas de materiales homogéneos e isótropos.

En los apartados anteriores hemos visto cómo han aparecido cuatro propiedades térmicas al describir la difusión del calor, lo que genera la necesidad de hacer una descripción individual de cada una de ellas. Las dos propiedades principales relacionadas con la conducción del calor son la conductividad térmica ( $K$ ) y la difusividad térmica ( $D$ ). En el caso de situaciones estáticas, donde la temperatura es independiente de la posición y el tiempo, el calor específico ( $c$ ) es la única propiedad térmica necesaria para describir el sistema. Por su parte, la conductividad térmica es la única propiedad necesaria para describir situaciones en las que la temperatura no varía en el tiempo, aunque sí lo haga con la posición. Sin embargo, para caracterizar completamente un sistema en el que la temperatura varía con el tiempo, se requiere el conocimiento de dos propiedades: la difusividad térmica ( $D$ ) y la efusividad térmica ( $e$ ) (Salazar A., 2003, 1).

Veamos una breve descripción del significado de estas cuatro propiedades térmicas en el caso de materiales homogéneos e isótropos.

**a) El calor específico:**

En un material de masa  $m$ , térmicamente aislado, la relación entre la deposición de calor y el aumento de la temperatura viene dada por la ecuación:

$$\Delta Q = mc\Delta T. \quad (2.28)$$

Es decir, el calor específico mide la cantidad de energía que debe ser añadida a un cuerpo por unidad de masa para conseguir un incremento de temperatura de un Kelvin y cuantifica la capacidad del material para almacenar energía interna (energía térmica).

**b) La conductividad térmica:**

Cuando se aplica un gradiente de temperatura sobre un material, se establece un flujo de calor determinado por la ley de Fourier. Como ya hemos visto, en el caso de materiales homogéneos e isotrópicos y aplicando el flujo de calor en varias direcciones dicha ley se expresa como:

$$\vec{q} = -K\vec{\nabla}T. \quad (2.29)$$

Por lo tanto, la conductividad térmica relaciona el calor que fluye por unidad de tiempo a través de un área unidad de una lámina del material de espesor unidad, con una diferencia de temperatura unidad entre sus caras. Esto implica que un buen conductor térmico como el cobre o el diamante en contacto con un foco de calor a alta temperatura extrae de él mucha más energía por unidad de tiempo que un mal conductor como un polímero o un gas.

**c) La difusividad térmica:**

La evolución de la temperatura en un material homogéneo e isotrópico que no genera calor en su interior, viene determinada por la ecuación de difusión del calor (2.6), que implica que la difusividad térmica  $D$  es la magnitud que mide el cambio de temperatura que se produce en una unidad de volumen del material debido al calor que fluye en una unidad de tiempo a través de una unidad de área de una lámina de espesor unidad con una diferencia de temperatura unidad entre sus caras.

El significado físico de la difusividad térmica está asociado con la velocidad de propagación del calor y, por lo tanto, con el tiempo en el que el material tarda en alcanzar el equilibrio térmico. Así, un buen difusor, como el cobre o el diamante, puesto en contacto con un foco de calor a alta temperatura, alcanza el equilibrio térmico antes que los malos difusores del calor. En la figura (2.7) se muestra la conductividad térmica frente a la difusividad de varios materiales. Se puede apreciar cómo en materia

condensada todos los puntos están cerca de una línea recta. De hecho,  $K$  y  $D$  no son cantidades independientes, sino que están relacionadas mediante la ecuación (Carslaw H.S. y Jaeger J.C., 1959):

$$D = \frac{K}{\rho c} \quad (2.30)$$

La difusividad térmica cuantifica la velocidad a la que se distribuye el calor en un material y esta velocidad depende no sólo de la conductividad térmica del material, sino también de la velocidad a la que la energía puede ser almacenada, lo que viene expresado por su dependencia con  $\rho c$ .

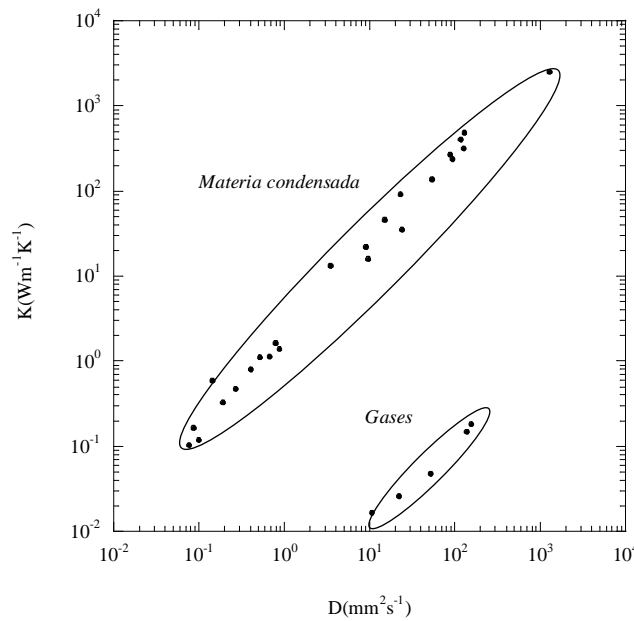


Fig. 2.7 Relación entre la conductividad y la difusividad térmica en materia condensada y en gases.

La razón  $K/D$  es la capacidad calorífica por unidad de volumen y es prácticamente constante en la materia condensada, con valores que oscilan entre  $1 \cdot 10^6$  y  $4 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ . Sin embargo, la relación entre buen (mal) conductor y buen (mal) difusor no es una regla exacta. Si consideramos dos metales, como el níquel y el plomo, como el Ni es mejor conductor podríamos decir que se debe calentar más rápido que el Pb, pero ocurre lo contrario de acuerdo con los valores de sus difusividades térmicas (Tabla 2.1). La confusión es aún mayor si consideramos los gases, ya que en condiciones normales (1 atm y 20°C) son muy malos conductores pero buenos difusores. Esto se debe a que en los gases la capacidad calorífica por unidad de volumen es tres órdenes de magnitud más pequeña que en la materia condensada (entre  $0.7 \cdot 10^3$  y  $2 \cdot 10^3 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ). Podemos concluir que los gases, debido a su baja conductividad, extraen pequeñas cantidades de energía de una fuente de calor, pero la energía absorbida es rápidamente difundida en su interior.

Material	Diamante	Cu	K	Co	Ni	Pb	AISI 304	Vidrio	PC	Agua	Aire	He
$K (Wm^{-1}K^{-1})$	2300	400	102	100	91	35	14.5	1.11	0.20	0.60	0.026	0.15
$D(\times 10^{-6} m^2 s^{-1})$	1290	116	158	24.6	23	23	4.0	0.56	0.15	0.144	22	137
$e(Jm^{-2}K^{-1}s^{-1/2})$	64040	37140	8150	20150	19400	7300	7250	1480	515	1580	5.5	12.8
$\rho c(\times 10^6 Jm^{-3}K^{-1})$	1.78	3.45	0.65	4.05	3.95	1.52	3.62	1.98	1.33	4.16	0.0012	0.0011

Tabla 2.1 Propiedades térmicas de diversos materiales.

**d) La efusividad térmica:**

La segunda propiedad térmica que se necesita en problemas transitorios es la efusividad térmica, definida como (Almond D.P. y Patel P.M., 1996):

$$e = \sqrt{\rho c K} = \frac{K}{\sqrt{D}} = \rho c \sqrt{D} . \quad (2.31)$$

Esta magnitud mide la capacidad del material para intercambiar calor con el entorno. Por ejemplo, cuando un material semiinfinito, inicialmente a temperatura  $T_0$  se coloca en  $t = 0$  en contacto térmico perfecto con un foco de calor a temperatura  $T_1 > T_0$ , el flujo de calor a través de la frontera se expresa mediante (Carslaw H.S. y Jaeger J.C., 1959):

$$q = \frac{e(T_1 - T_0)}{\sqrt{\pi t}} . \quad (2.32)$$

Como puede apreciarse, este flujo de calor no es proporcional a la conductividad térmica del material, como sucedería en condiciones estacionarias, sino a su efusividad térmica. Por ejemplo, el Co y el K son materiales que tienen la misma conductividad pero diferente efusividad térmica (Tabla 2.1). Bajo condiciones estacionarias (por ejemplo, cuando se coloca la muestra entre dos focos de calor a diferente temperatura) ambos extraen la misma cantidad de calor por unidad de tiempo, pero bajo condiciones transitorias (como colocar cada muestra de repente en contacto con una fuente de calor a alta temperatura), entonces el Co extrae 2.5 veces más calor que el K debido a su alta efusividad.

## Capítulo 3

# Teoría de la calorimetría fotopiroeléctrica.

En este capítulo vamos a desarrollar los fundamentos teóricos en los que se basa la técnica fotopiroeléctrica. Empezaremos con una breve descripción de los materiales piroeléctricos que se utilizan como detectores y seguiremos con una descripción detallada de la teoría necesaria para obtener información de las propiedades térmicas de materiales sólidos, tanto a una temperatura fija como en función de la temperatura. Asimismo, veremos qué efectos pueden distorsionar los resultados y cómo evitarlos o minimizarlos en la medida de lo posible.

### 3.1 Piroelectricidad y señal piroeléctrica.

La piroelectricidad fue ya observada y descrita en la Grecia clásica. Se han encontrado escritos que describían una piedra capaz de atraer pajitas y trocitos de madera en ciertas condiciones. Esta atracción se debía a las cargas electrostáticas inducidas por cambios de temperatura, y probablemente el mineral en que se observaba era la ya por entonces conocida turmalina. A lo largo de la historia se han buscado explicaciones para aclarar este comportamiento, pero no fue hasta el siglo XVII cuando el naturalista Carl von Linné asoció la piroelectricidad con la electricidad. En 1824 David Brewster utilizó por primera vez el término piroelectricidad para referirse a este efecto. Una vez avanzado el siglo XIX, en el que se desarrollaron aparatos capaces de medir corrientes eléctricas, se pudo medir

con precisión el efecto piroeléctrico. Desde entonces ha sido estudiado exhaustivamente (Lang S.B., 2005).

Desde el punto de vista microscópico, la celda unidad de los materiales piroeléctricos tiene momento dipolar neto orientado en una dirección determinada. Como consecuencia aparece un momento dipolar por unidad de volumen llamado polarización espontánea,  $\vec{P}_s$ , que es siempre no nula en estos materiales aun sin aplicarles un campo eléctrico y que es equivalente a una capa de carga de diferente signo en las caras opuestas del material (Fig. 3.1 a).

La piroelectricidad es la dependencia de la polarización espontánea con la temperatura que presentan algunos materiales anisótropos. Si recubrimos las dos caras opuestas de un material piroeléctrico cortado perpendicularmente al eje que presenta polarización espontánea (llamado eje polar) con una capa metálica, de forma que tengamos un electrodo en cada cara del material, los conectamos a un amperímetro y generamos una variación de temperatura, durante el tiempo en que se aplica dicha variación de temperatura se genera una corriente entre los electrodos (Fig. 3.1 b y c).

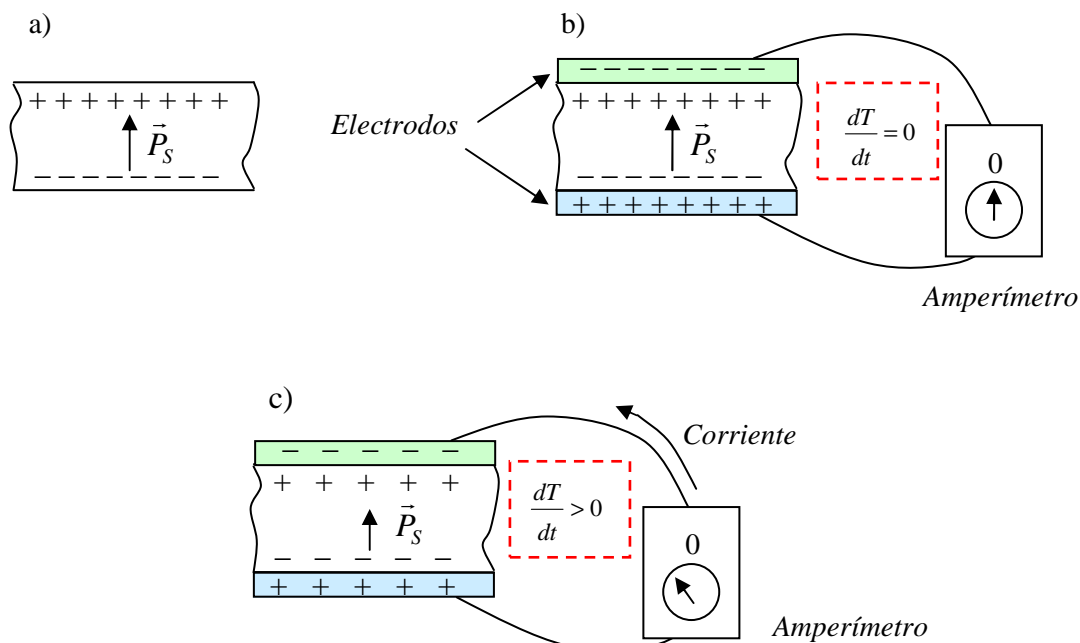


Fig. 3.1 a) Polarización espontánea en un material piroeléctrico. b) y c) generación y detección de la diferencia de potencial producida por una variación de temperatura entre las caras del material piroeléctrico.

La existencia de piroelectricidad en un material depende de su estructura cristalina, que no puede tener centro de inversión y debe tener un eje polar. De los 32 grupos puntuales existentes, sólo los 10 siguientes cumplen las condiciones que permiten la existencia de polarización espontánea: el 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm y 6mm.

Los materiales piroeléctricos son dieléctricos. Dentro de la familia de los dieléctricos (Fig. 3.2) se encuentran los piezoeléctricos, que son materiales en los que se genera una diferencia de potencial

al ejercer tensiones sobre ellos e incluida en esta familia se encuentran los piroeléctricos. Por lo tanto, todo material piroeléctrico es también piezoelectrico. Además es interesante comentar que los cristales ferroeléctricos (en su fase ferroeléctrica) son también piroeléctricos, pero con la característica adicional de que la polaridad puede ser revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico. Podemos decir que un cristal ferroeléctrico es un cristal piroeléctrico con polarización reversible.

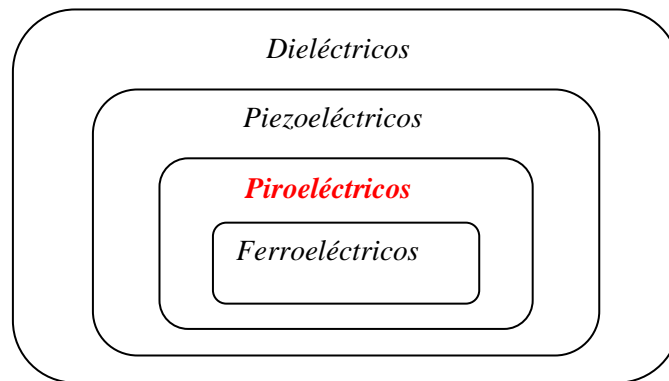


Fig. 3.2 Clasificación de diferentes tipos de materiales dieléctricos.

En la técnica fotopiroeléctrica (PPE) se utiliza como detector una lámina de material piroeléctrico cortada perpendicularmente al eje polar. Las dos caras de la lámina se recubren con una fina capa conductora, del orden de los  $\mu m$  (en nuestro caso de Ni-Cr) y estas se conectan a un *lock-in*. Sobre el detector se sitúa una muestra y se ilumina con luz modulada a una frecuencia dada, con lo que se consigue una variación de temperatura  $T_{ac}$  que se transmite de la muestra al detector y cuya amplitud y fase detecta el *lock-in*, ya que precisamente una de las características de este aparato es que puede medir la amplitud y la fase de una onda de una frecuencia determinada. Esta es la base de la detección en la técnica PPE.

Entre los materiales piroeléctricos se encuentran los siguientes: PZT (titanato de zirconio y plomo), PVDF (polivinilideno fluoruro), TGS (sulfato de triglicina), DGTS (sulfato de triglicina deuterado),  $LiTaO_3$  y  $LiNbO_3$ .

El  $LiTaO_3$  es uno de los detectores más utilizados en calorimetría fotopiroeléctrica. Sus propiedades ópticas, así como la relación entre sus coeficientes piezoelectricos y piroeléctricos hacen de él uno de los mejores detectores para esta técnica (Tabla 3.1). Su temperatura de Curie,  $T_c$ , es de  $607^\circ C$ . Esto hace que sea posible utilizarlo como detector hasta los  $500^\circ C$  sin problemas, pero al acercarse más a su  $T_c$  la señal PPE comienza a perder calidad. Por ello, para trabajar a temperaturas superiores hay que recurrir al  $LiNbO_3$ , cuya temperatura de Curie es de  $1133^\circ C$ . Este material proporciona una señal fotopiroeléctrica un poco menor que la del tantalato de litio, y sus coeficientes piezoelectricos son algo mayores. Por ello para “bajas” temperaturas el tantalato de litio es el detector ideal, mientras que para “altas” temperaturas el niobato de litio es la mejor opción.

	LiTaO <sub>3</sub>	LiNbO <sub>3</sub>
Clase de simetría	Trigonal	Trigonal
Grupo puntual	3m	3m
Temperatura de Curie (°C)	604	1133
Temperatura de fusión (°C)	1650	1253
Coeficientes piezoeléctricos (C/m <sup>2</sup> )	e <sub>15</sub> =2.63 e <sub>22</sub> =1.84 e <sub>31</sub> =-0.11 e <sub>33</sub> =1.93	e <sub>15</sub> =3.7 e <sub>22</sub> =2.5 e <sub>31</sub> =0.23 e <sub>33</sub> =1.33
Coeficiente piroeléctrico (Cm <sup>-2</sup> °C <sup>-1</sup> )	p <sub>3</sub> =2.3×10 <sup>-4</sup>	p <sub>3</sub> =0.4×10 <sup>-4</sup>

Tabla 3.1 Propiedades físicas del LiTaO<sub>3</sub> y del LiNbO<sub>3</sub>.

### 3.2 Resolución de un sistema de multicapas.

En nuestra configuración de la técnica fotopiroeléctrica, una muestra sólida y opaca de espesor  $l_s$  se ilumina con un haz de luz modulado a una frecuencia  $f$ . La muestra ( $s$ ) se coloca sobre una lámina de un material piroeléctrico ( $p$ ) de espesor  $l_p$ , y entre ambas, para asegurar el contacto térmico, se coloca una fina capa de grasa térmica ( $f$ ) (Fig. 3.3). Todo el conjunto está rodeado de gas, por delante ( $g$ ) y por detrás ( $b$ ). La luz absorbida por la muestra se convierte en calor, que se propaga hacia el piroeléctrico generando en él un gradiente de temperatura.

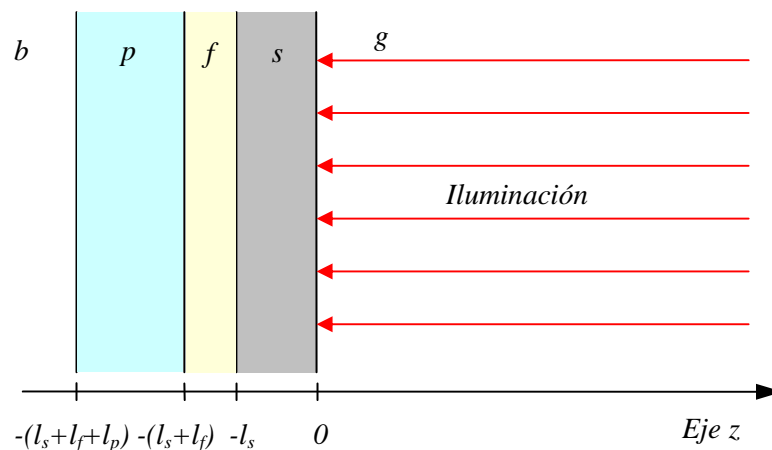


Fig. 3.3 Esquema del sistema multicapas (siendo  $l_s$ ,  $l_f$  y  $l_p$  los espesores de la muestra opaca, la grasa y el detector piroeléctrico respectivamente) sometido a una excitación con iluminación plana y modulada.

Este gradiente de temperatura se traduce en una diferencia de potencial entre las caras del detector y en una corriente eléctrica que se procesa mediante un amplificador tipo *lock-in*, tal como se



describe en el apartado anterior. La diferencia de potencial,  $V$ , está directamente relacionada con la media espacial del campo de temperaturas del detector piroeléctrico,  $\langle T_p \rangle$ , que viene dada por la expresión:

$$\langle T_p \rangle = \frac{1}{l_p} \int_{-(l_s+l_f)}^{-(l_s+l_f+l_p)} T_p(z) dz. \quad (3.1)$$

Además, teniendo en cuenta que el equivalente eléctrico del detector piroeléctrico corresponde a una resistencia con un condensador, la relación entre  $\langle T_p \rangle$  y  $V$ , se expresa mediante (Chirtoc M. y Mihăilescu G., 1989):

$$V = \frac{i\omega\tau_\epsilon p l_p}{\epsilon} \langle T_p \rangle, \quad (3.2)$$

donde  $\tau_\epsilon = RC$  es la constante de tiempo del sistema equivalente de resistencia y condensador del piroeléctrico,  $p$  es el coeficiente piroeléctrico del detector y  $\epsilon$  es su constante dieléctrica.

Por lo tanto, para poder interpretar la señal fotopiroeléctrica  $V$ , se debe resolver el campo de temperaturas del detector en un sistema de cinco capas y relacionarlo con la señal (amplitud y fase) recogida por el *lock-in*. Para ello se plantea el sistema de ecuaciones de difusión del calor (2.6) para cada una de las capas que componen el sistema, tal como se expresa a continuación:

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} - \frac{1}{D_i} \frac{\partial T_i}{\partial t} = 0, \quad (3.3)$$

siendo  $i = g$  (gas),  $s$  (muestra),  $f$  (grasa),  $p$  (piroeléctrico) y  $b$  (medio posterior),  $T_i$  las correspondientes componentes oscilatorias de las temperaturas de las diferentes capas que forman el sistema, y  $D_i$  sus respectivas difusividades. Cada una de la ecuaciones está definida en los rangos espaciales correspondientes, que son:  $z \geq 0$  para el gas,  $-l_s \leq z \leq 0$  para la muestra  $-(l_s + l_f) \leq z \leq -l_s$ , para la grasa,  $-(l_p + l_f + l_s) \leq z \leq -(l_s + l_f)$  para el detector piroeléctrico y  $z \leq -(l_s + l_f + l_p)$  para el medio trasero.

Las soluciones generales para este sistema son de la forma:

$$\begin{aligned} T_g &= A e^{-\sigma_s z} & z \geq 0 \\ T_s &= B e^{\sigma_s z} + C e^{-\sigma_s z} & -l_s \leq z \leq 0 \\ T_f &= D e^{\sigma_f(z+l_s)} + E e^{-\sigma_f(z+l_s)} & -(l_s + l_f) \leq z \leq -l_s \\ T_p &= F e^{\sigma_p(z+l_s+l_f)} + G e^{-\sigma_p(z+l_s+l_f)} & -(l_p + l_f + l_s) \leq z \leq -(l_s + l_f) \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$T_b = He^{\sigma_b(z+l_p+l_f+l_s)} \quad z \leq -(l_s + l_f + l_p).$$

Donde  $A, B, C, D, E, F, G$  y  $H$  son constantes. Para determinar estas constantes se aplican las condiciones de contorno de continuidad de temperatura y flujo en cada una de las superficies que separan los diferentes medios.

La iluminación absorbida por la muestra opaca, cuya intensidad de iluminación es  $I_o$ , se transforma íntegramente en calor. Esto implica una entrada de energía por la superficie de la muestra que incorporamos en la ecuación de continuidad de flujo en  $z=0$  mediante un sumando  $I_o/2$ . Así, las condiciones de contorno de continuidad de temperatura y flujo se expresan mediante:

$$\begin{aligned} T_g \Big|_{z=0} &= T_s \Big|_{z=0}, & T_s \Big|_{z=-l_s} &= T_f \Big|_{z=-l_s}, \\ T_p \Big|_{z=-(l_s+l_f+l_p)} &= T_b \Big|_{z=-(l_s+l_f+l_p)}, & T_f \Big|_{z=-(l_s+l_f)} &= T_p \Big|_{z=-(l_s+l_f)}, \\ \frac{I_o}{2} + K_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=0} &= K_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0}, & K_s \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=-l_s} &= K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=-l_s}, \\ K_p \frac{\partial T_p}{\partial z} \Big|_{z=-(l_s+l_f+l_p)} &= K_b \frac{\partial T_b}{\partial z} \Big|_{z=-(l_s+l_f+l_p)}, & K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=-(l_s+l_f)} &= K_p \frac{\partial T_p}{\partial z} \Big|_{z=-(l_s+l_f)}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Con lo que se halla una expresión para  $T_p$  y sustituyendo en (3.1) se obtiene:

$$\langle T_p \rangle = \frac{4I_o(1-R_s)b_{sg}}{2K_s l_p} \frac{1}{\sigma_s \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fs})(1+b_{sg})} \left[ \frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{gs} e^{-\alpha_s l_s} \Sigma} \right], \quad (3.6)$$

siendo  $R_{ij} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1}$ , con valores acotados entre -1 y 1,  $b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$  y  $R_s$  la reflectividad de la muestra y

quedando definidas:

$$\Lambda = \left( e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} R_{pf} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{\sigma_f l_f} + R_{fs} \left( R_{pf} e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{-\sigma_f l_f}, \quad (3.7)$$

$$\Sigma = R_{fs} \left( e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} R_{pf} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{\sigma_f l_f} + \left( R_{pf} e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{-\sigma_f l_f} \quad (3.8)$$

y sustituyendo (3.6) en (3.2) se obtiene la señal fotopiroeléctrica,  $V$ ,

$$V = \frac{i\omega\tau_\epsilon p l_p}{\epsilon} \frac{4I_o(1-R_s)b_{sg}}{2K_s l_p} \frac{1}{\sigma_s \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fs})(1+b_{sg})} \left[ \frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{gs} e^{-\alpha_s l_s} \Sigma} \right]. \quad (3.9)$$

Para eliminar la influencia de la electrónica de detección en el resultado, se realiza un proceso de normalización que consiste en obtener la temperatura del piroeléctrico iluminándolo directamente sin colocar ninguna muestra,  $\langle T_p \rangle_{solo}$ , lo que se obtiene al hacer  $e^{\sigma_s l_s} \sim e^{-\sigma_s l_s} \sim 1$  y al sustituir los parámetros en los que está implicada la muestra por los mismos parámetros del piroeléctrico en (3.6) quedando:

$$\langle T_p \rangle_{solo} = \frac{4I_o(1-R_p)b_{pg}}{2K_p l_p} \frac{1}{\sigma_p \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fp})(1+b_{pg})} \left[ \frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp}e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{\Lambda + R_{gp}\Sigma} \right]. \quad (3.10)$$

Y de nuevo al sustituir (3.10) en (3.2) se obtiene la señal fotopiroeléctrica del detector iluminado en ausencia de muestra,  $V_{p\ solo}$ :

$$V_{p\ solo} = \frac{i\omega\tau_\epsilon p l_p}{\epsilon} \frac{4I_o(1-R_p)b_{pg}}{2K_p l_p} \frac{1}{\sigma_p \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fp})(1+b_{pg})} \left[ \frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp}e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{\Lambda + R_{gp}\Sigma} \right]. \quad (3.11)$$

Dividiendo la señal con muestra (3.9) entre la señal sin muestra (3.11) obtenemos la expresión general de la señal PPE normalizada,  $V_n$ :

$$V_n = \frac{V}{V_{p\ solo}} = \frac{(1-R_s)(1+b_{fp})(1+b_{pg})}{(1-R_p)(1+b_{fs})(1+b_{sg})} \left[ \frac{\Lambda + R_{gp}\Sigma}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{gs}e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right]. \quad (3.12)$$

Trabajaremos siempre con un detector piroeléctrico térmicamente grueso, por lo que podemos asumir que  $e^{-\sigma_p l_p} \sim 0$  y con el sistema rodeado del mismo gas por delante y por detrás, por lo que  $b=g$ . Además la efusividad del gas se considera despreciable frente a las efusividades de los demás componentes del sistema, lo que implica que podemos considerar  $R_{gp} \sim R_{gs} \sim -1$  y  $(1+b_{pg})/(1+b_{sg}) \sim e_p/e_s$ . Con estas aproximaciones la señal normalizada queda expresada como:

$$V_n = 4 \frac{(1-R_s)e_p}{(1-R_p)e_s} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fs})} \left[ \frac{1}{e^{\sigma_s l_s} (e^{\sigma_f l_f} + R_{fs}R_{pf}e^{-\sigma_f l_f}) - e^{-\sigma_s l_s} (R_{fs}e^{\sigma_f l_f} + R_{pf}e^{-\sigma_f l_f})} \right]. \quad (3.13)$$

La señal  $V_n$  es un número complejo y tanto su fase como el logaritmo neperiano de la amplitud dependen de la raíz cuadrada de la frecuencia. Si tomamos por ejemplo los valores del Ni,  $D_s=22\text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_s=19000\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $e_f=1000\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $e_p=3750\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $l_f=0$ ,  $l_s=1\text{ mm}$ ,  $R_s=R_p=0$ , y representamos tanto el logaritmo neperiano de la amplitud como la fase de la señal normalizada (3.12) en la que eliminamos la capa de grasa (haciendo  $e^{-\sigma_f l_f} \sim e^{\sigma_f l_f} \sim 1$  en dicha ecuación) frente a la raíz cuadrada de la frecuencia (Fig. 3.4) encontramos tres zonas claramente diferenciadas:

- En la primera zona, a bajas frecuencias, no hay linealidad ni paralelismo alguno entre la fase y el  $\ln(V_n)$ . Esto es debido a que el material no es térmicamente grueso a dichas frecuencias, por lo que descartamos dicha zona por no cumplir uno de los requisitos impuestos en la teoría.
- La segunda zona cubre un rango de frecuencias intermedio. En dicha zona existe una relativa linealidad y paralelismo entre la fase y el  $\ln(V_n)$ , pero aún hay un grado de error mayor que el 1% al ajustarlos a líneas rectas, y sus pendientes difieren en valores superiores también al 1%, lo que nos induciría un error significativo a la hora de extraer información sobre las propiedades térmicas. También evitaremos trabajar en este rango de frecuencias.
- Por último, existe una zona a altas frecuencias en la que encontramos una gran linealidad y paralelismo de las componentes de la señal PPE representadas. Los ajustes de estas componentes de la señal PPE con rectas no tienen errores mayores del 1% y la diferencia entre sus pendientes no son de más del 1%. Esta es la zona que utilizaremos para extraer información sobre las propiedades térmicas del material.

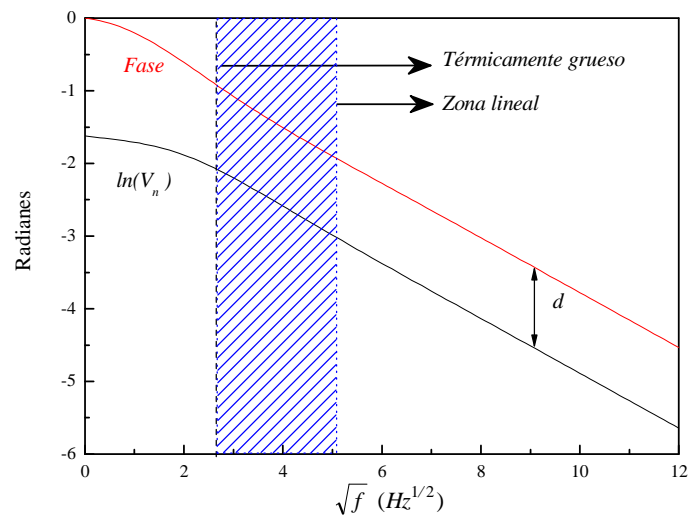


Fig.3.4 Representación de la fase y del logaritmo neperiano de la amplitud de la señal PPE (3.12) frente a la raíz de la frecuencia en la que se ha eliminado la capa de grasa. Encontramos tres zonas claramente diferenciadas. Sólo utilizaremos la zona lineal para el cálculo de propiedades térmicas.

Podemos encontrar la expresión analítica de la señal PPE en esta zona partiendo de la ecuación (3.13), en la que el piroeléctrico ya se ha considerado térmicamente grueso y el efecto del gas y del medio posterior despreciable (Fig. 3.5); si añadimos además que  $l_f=0$  (no ponemos capa de grasa) y que la muestra es térmicamente gruesa, lo que implica hacer la aproximación  $e^{-\sigma_s l_s} \sim 0$ , obtenemos que la señal PPE se simplifica quedando:

$$V_n = 2 \frac{e_p}{e_p + e_s} e^{-\sigma_s l_s}, \quad (3.14)$$

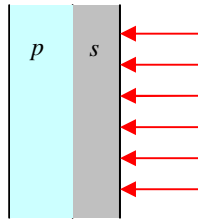


Fig. 3.5 Esquema del sistema de dos capas sin grasa y sin la influencia del gas que baña la muestra.

De esta expresión obtenemos el logaritmo neperiano de la amplitud y la fase de la señal PPE, obteniendo las dos rectas que aparecen en la figura (3.4):

$$\ln(V_n) = \ln\left(\frac{2e_p}{e_s + e_p}\right) - \sqrt{\frac{\pi f}{D}} l_s, \quad (3.15)$$

$$fase = -\sqrt{\frac{\pi f}{D}} l_s. \quad (3.16)$$

Ambas son, tal y como esperábamos, rectas dependientes de  $\sqrt{f}$ , con la misma pendiente  $m$ , cuyo valor viene dado por la siguiente expresión:

$$m = \sqrt{\frac{\pi l_s^2}{D_s}}, \quad (3.17)$$

de donde podemos obtener el valor de la difusividad del material.

Por otra parte, de la separación en el eje vertical entre ambas rectas,  $d$ , (Fig.3.4) y conociendo la efusividad del detector a la temperatura en la que se mide,  $e_p$ , se obtiene la siguiente relación:

$$e_s = e_p \left( \frac{2}{\exp(d)} - 1 \right), \quad (3.18)$$

de donde se obtiene la efusividad de la muestra.

### 3.2.1 Influencia del gas.

Para dilucidar el efecto que tiene el gas que rodea a la muestra y al detector sobre la medida fotopiroeléctrica, calculamos teóricamente  $V_n$  en un sistema con gas y en otro situado en vacío. Por el

momento prescindimos de la capa de grasa, cuyo efecto analizaremos más adelante y tomamos la muestra como térmicamente gruesa.

Partimos de la expresión general (3.12) y consideramos:

- el detector piroeléctrico térmicamente grueso:  $e^{-\sigma_p l_p} \sim 0$ .
- la muestra térmicamente gruesa:  $e^{-\sigma_s l_s} \sim 0$ .
- la ausencia de la capa de grasa implica:  $e^{-\sigma_f l_f} \sim e^{\sigma_f l_f} \sim 1$ .
- la muestra y el detector están rodeados de un mismo gas (Fig. 3.6).

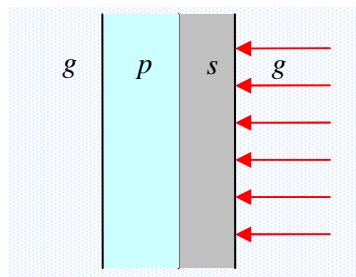


Fig. 3.6 Esquema del sistema multicapas sin grasa y totalmente rodeado de gas.

Con todas estas condiciones obtenemos una señal PPE expresada mediante:

$$V_n = \frac{2(b_{gp} + 1)}{(b_{sp} + 1)(b_{gs} + 1)} e^{-\sigma_s l_s} \quad (3.19)$$

Si en vez de estar rodeados de gas, ponemos la muestra y el detector en vacío (haciendo  $e_g=0$  en 3.19), obtenemos una expresión equivalente a la (3.14):

$$V_n = \frac{2}{1 + b_{sp}} e^{-\sigma_s l_s} \quad (3.20)$$

Vemos que las fases de la señal con y sin gas coinciden, mientras que al representar el logaritmo neperiano de las amplitudes frente a la raíz cuadrada de la frecuencia de la modulación, se aprecia una disminución de la señal en presencia del gas respecto a la que está hecha en vacío. Se puede apreciar esta pequeña influencia en la figura (3.7) realizada tomando  $D_s=0.80 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_s=1900 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $D_p=1.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_p=3750 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$  y  $e_g=5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ . Esto implica que la medida de la difusividad no se ve alterada por la presencia del gas, mientras que la efusividad se sobreestima ligeramente al calcularse en un sistema con gas. En este caso, el error es del 0.1% y es despreciable al compararlo con otros errores experimentales, por lo que se puede concluir que el gas inerte no afecta a las medidas realizadas en ningún caso.

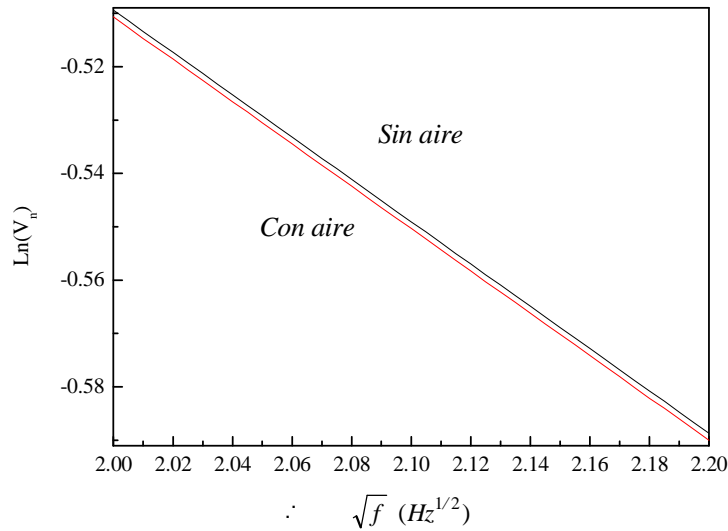


Fig. 3.7 Comparación del logaritmo neperiano de la señal fotopiroeléctrica en un sistema con y sin gas. El rango de frecuencias representado es muy corto, para poder apreciar el efecto del gas, que es muy pequeño.

### 3.2.2. Influencia de la grasa térmica en la señal fotopiroeléctrica.

Para medir muestras sólidas con la técnica PPE, es inevitable utilizar una capa de fluido que garantice el contacto térmico entre la muestra y el detector. Esta grasa introduce un error en la medida que hay que tener en cuenta. Comparando la señal teórica de un sistema sin grasa, obtenida al hacer  $l_f=0$  en (3.13):

$$V_n = 2 \frac{(1-R_s) e_p}{(1-R_p) e_s} \left[ \frac{I}{e^{\sigma_s l_s} (b_{ps} + I) - e^{-\sigma_s l_s} (b_{ps} - I)} \right], \quad (3.21)$$

con la de un sistema con grasa, dada por la ecuación (3.13), vemos que se produce un aumento en la pendiente de la fase y en la del logaritmo neperiano de la amplitud al representarlas frente a la raíz cuadrada de la frecuencia de modulación, lo que conlleva una subestimación en la medida de la difusividad (Salazar A., 2003,2).

En la figura (3.8) se aprecia cómo el efecto es observable al hacer una simulación de un sistema al que se le introducen diversas capas de grasa, donde se han tomado los siguientes valores correspondientes a una muestra de Ni:  $D_s=22 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_s = 1900 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $D_f = 0.20 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_f= 1000 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $e_p = 3750 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$  y  $l_s=2.0 \text{ mm}$ , con capas de grasa  $l_f= 0, 2, 5$  y  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Esta subestimación de la difusividad por efecto de la grasa debe ser minimizada en lo posible, sin olvidar que no podemos evitar del todo su influencia, ya que incluso una capa de  $2\mu\text{m}$  de espesor afecta al cálculo de la difusividad, sobre todo en muestras cuya difusividad es alta.

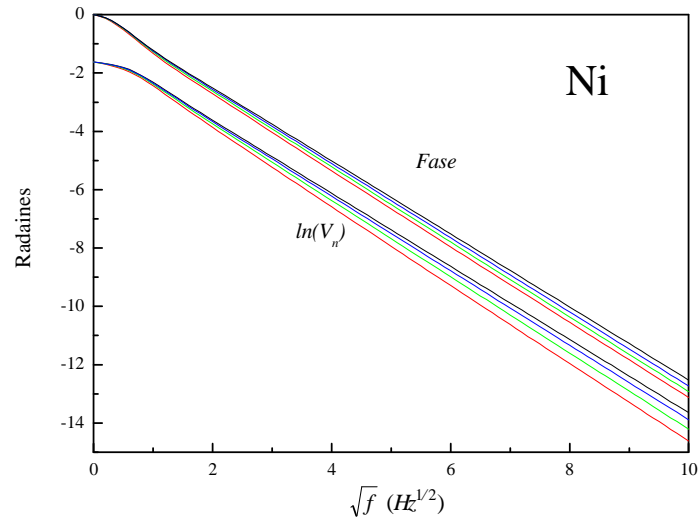


Fig. 3.8 Efecto de la grasa en la señal fotopiroeléctrica normalizada. En negro  $l_f=0 \mu m$ , azul  $l_f=2 \mu m$ , verde  $l_f=5 \mu m$  y rojo  $l_f=10 \mu m$ .

### 3.2.3. Influencia del efecto piezoeléctrico del detector.

Aparte de la influencia vista en el apartado anterior, la grasa introduce otro problema a la hora de hacer medidas. A temperaturas por debajo de 230 K, la grasa comienza a solidificarse, obteniéndose una distorsión evidente en la señal, especialmente a altas frecuencias. El origen de esta distorsión está relacionado con la piezoelectricidad del detector. En las temperaturas en la que la grasa está fluida, el acoplamiento mecánico entre la muestra y el detector es suficientemente pequeño como para no transmitir tensiones en la muestra como consecuencia del calentamiento. Pero cuando la grasa comienza a solidificarse, aumenta su rigidez, lo que permite la transmisión de estas tensiones entre la muestra y el detector. Esto genera una respuesta piezoeléctrica en el detector que se suma a la piroeléctrica, contaminando e incluso llegando a ocultar a esta última.

Para analizar este efecto partimos de una configuración consistente en un detector en contacto con una muestra, rodeados de gas y sin capa de grasa, y considerando tanto a la muestra como al detector como térmicamente gruesos. En la ecuación (3.9), que representa la señal sin normalizar, introducimos  $e_b=e_g=0$ ,  $l_f=0$  (lo que implica  $e^{-\sigma_f l_f} \sim e^{\sigma_f l_f} \sim 1$ ) y  $e^{-\sigma_s l_s} \sim e^{-\sigma_p l_p} \sim 0$ , y agrupando varias variables en dos factores obtenemos (Chirtoc M. et al., 1997):

$$V = AF \frac{I_o(1-R_s)}{K_s} \frac{1}{\sigma_p \sigma_s} \frac{e_s}{e_s + e_p} e^{-\sigma_s l_s}, \quad (3.22)$$



siendo  $A$  un factor independiente de la frecuencia que depende de las propiedades físicas de detector (coeficientes piroeléctricos, grosor, constante dieléctrica y permitividad). El factor  $F$  sí depende de la frecuencia de modulación y representa la influencia de la electrónica de detección en la señal.

Para normalizar la señal obtenemos el voltaje del piroeléctrico iluminado en ausencia de la muestra y de la grasa. Partiendo de (3.22), donde aproximamos  $e^{-\sigma_s l_s} \sim 0$  y sustituyendo las variables de la muestra por los equivalentes del detector piroeléctrico encontramos una expresión de la forma (Salazar A. y Oleaga A., 2005):

$$V_{p \text{ solo}} = AF \frac{I_0(1-R_p)}{2K_p} \frac{1}{\sigma_p^2}. \quad (3.23)$$

Para hallar el voltaje debido a la contribución piezoeléctrica,  $V_{pz}$ , utilizamos la aproximación (Blonskij I.V. et al., 1996) restringida para bajas frecuencias, para las cuales las tensiones termoelásticas en la muestra son cuasiestáticas y se puede despreciar la generación de ondas acústicas. Además, sólo se consideran las tensiones termoelásticas generadas dentro de la muestra, ya que la componente armónica del campo de temperatura está fuertemente amortiguada. Con estas consideraciones y en el caso de una muestra térmicamente gruesa, el voltaje piezoeléctrico se expresa como (Blonskij I.V et al., 1996):

$$V_{piezo} = -BF \frac{I_0(1-R_s)}{K_s} \frac{1}{\sigma_s l_s} \left(1 - \frac{3}{\sigma_s l_s}\right), \quad (3.24)$$

siendo  $B$  una constante dependiente de las propiedades físicas del detector (coeficientes piezoeléctricos, constante dieléctrica, propiedades de la superficie y grosor) y del coeficiente de expansión térmica de la muestra.

El voltaje total es la suma de los voltajes piroeléctrico (3.22) y piezoeléctrico (3.24). Si lo normalizamos, dividiéndolo entre el obtenido en ausencia de la muestra (3.23) se obtiene:

$$V_n = \left(\frac{1-R_s}{1-R_p}\right) \frac{2e_p}{e_s + e_p} e^{-\sigma_s l_s} - C \left(\frac{1-R_s}{1-R_p}\right) \frac{\sqrt{D_s}}{e_s l_s} \left(1 - \frac{3}{\sigma_s l_s}\right). \quad (3.25)$$

El primer término de esta ecuación representa la contribución piroeléctrica y es dominante a bajas frecuencias. El segundo término es la contribución piezoeléctrica y domina a altas frecuencias en las que se anula la onda térmica. El coeficiente  $C$ , definido como:

$$C = \frac{2BK_p}{AD_p}, \quad (3.26)$$

mide la intensidad relativa del efecto piezoeléctrico frente al piroeléctrico.

Para estimar esta influencia piezoeléctrica evaluamos la ecuación (3.25) tomando los siguientes valores de referencia:  $D_s = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_s = 3000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $l_s = 0.5 \text{ mm}$ ,  $e_p = 3700 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $R_s = 0.1$  y  $R_p = 0.82$ . Consideramos diferentes valores del coeficiente  $C$ , ( $C=0$ ,  $C=2$  y  $C=6$ ), y representamos tanto el logaritmo neperiano de la amplitud como la fase de la señal normalizada en función de la raíz cuadrada de la frecuencia para ver cómo se produce la ruptura de la linealidad por influencia del término piezoeléctrico (Fig. 3.9).

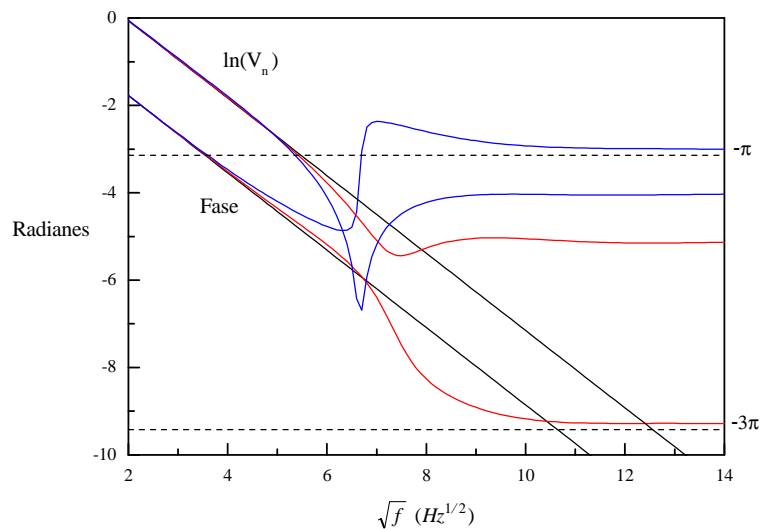


Fig. 3.9 Cálculo teórico de la dependencia de la amplitud y fase de la señal piroeléctrica con diferentes coeficientes piezoeléctricos:  $C=0$  (línea negra),  $C=2$  (línea roja) y  $C=6$  (línea azul).

Cuando  $C \neq 0$ , la contribución piezoeléctrica modifica el comportamiento a altas frecuencias, encontrando tendencias asintóticas en la fase que converge a  $-3\pi$  en el caso de efectos suaves ( $C=2$ ) y a  $-\pi$  cuando el efecto es fuerte ( $C=6$ ). Si ajustamos medidas reales teniendo en cuenta el efecto piezoeléctrico propio de cada caso concreto mediante (3.25) para medir la difusividad, obtenemos valores no contaminados por dicho efecto. Teniendo en cuenta que el coeficiente  $C$  depende del coeficiente de expansión térmica de la muestra, en aquellos materiales en que dicho coeficiente es negativo, el valor de  $C$  se hace también negativo. En este caso, la convergencia asintótica a altas frecuencias  $-2\pi$  y  $-4\pi$  (Salazar A. y Oleaga A., 2005).

A temperatura ambiente también se puede apreciar este efecto al comparar dos tipos de materiales que pongan en contacto térmico el detector y la muestra. Si cogemos una muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de  $0.528 \text{ mm}$  de espesor y la ponemos en contacto térmico con un detector de  $\text{LiTaO}_3$  de  $350 \mu\text{m}$  de espesor recubierto por ambas caras con una capa metálica y realizamos el contacto térmico con una capa fina de silicona de alto vacío en un primer caso y con tintura de plata en un segundo experimento, se aprecia cómo el efecto piezoeléctrico rompe la linealidad desde muy bajas frecuencias en el caso de

la tintura de plata, debido a que ésta solidifica rápidamente, mientras que la grasa de vacío mantiene la linealidad al ser fluida.

En la figura (3.10) se aprecia la diferencia entre los dos casos. Tratando los datos de una y otra medida y teniendo en cuenta las contribuciones piezoeléctricas, se obtienen valores de la difusividad de  $D=3.36\pm 0.12 \text{ mm}^2/\text{s}$  y de  $e=8200\pm 500 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$  para la efusividad en el caso de la grasa y  $D=3.25\pm 0.12 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e=8700\pm 500 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$  en el caso de usar tintura de plata. Ambos concuerdan con los resultados obtenidos por Marinelli (Marinelli M. et al., 1994)  $D=3.25\pm 0.12 \text{ mm}^2/\text{s}$  y  $e=8400 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ , lo que valida este método para recuperar los valores de las propiedades térmicas aún con influencia piezoeléctrica en las medidas.

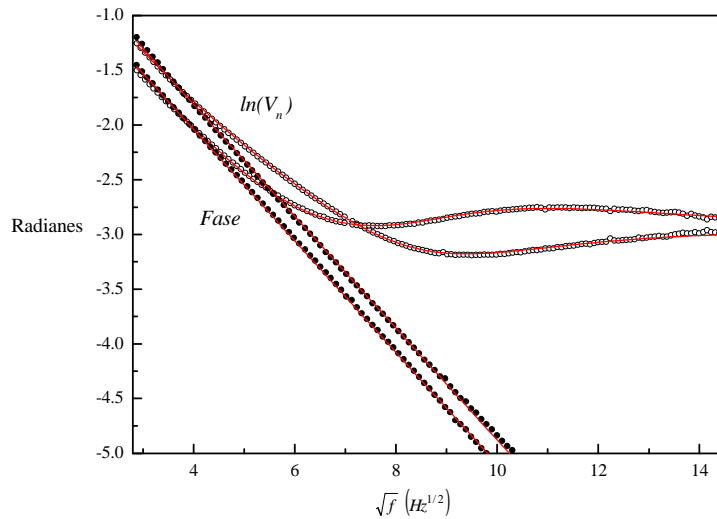


Fig. 3.10 Representación del barrido en frecuencia del logaritmo neperiano de la amplitud y la fase de la señal PPE de una muestra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Los puntos negros corresponden con los datos experimentales utilizando grasa de vacío como fluido de contacto térmico entre la muestra y el detector. Los círculos blancos representan los datos experimentales obtenidos al utilizar tintura de plata. Las líneas continuas son los mejores ajustes realizados con la ecuación 3.25 en ambos casos.

### 3.2.4. Influencia del medio posterior en la señal fotopiroeléctrica.

Como hemos visto en la figura (3.3), el sistema de detector-muestra está rodeado por un gas. Hasta ahora todo el análisis lo hemos desarrollado poniendo gas tanto en la parte trasera (b) como en la delantera (g) de la configuración. Pero si hacemos un análisis en profundidad de la influencia de la capa posterior en la señal fotopiroeléctrica, podemos obtener un interesante resultado.

Partimos de la señal fotopiroeléctrica normalizada (3.12) y la calculamos, sin tener en cuenta la capa de grasa, tomando  $l_s=0.5\text{ mm}$ ,  $l_f=0$ ,  $l_p=0.35\text{ mm}$ ,  $D_s=1.3\text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $D_p=1.5\text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $e_s=2800\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $e_p=3700\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ,  $R_s=R_p=0$ , en dos situaciones diferentes:

- en la primera simulación suponemos que los medios  $b$  y  $g$  son iguales, por ejemplo aire (Fig. 3.11), por lo que:  $e_g=e_b=5\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ .

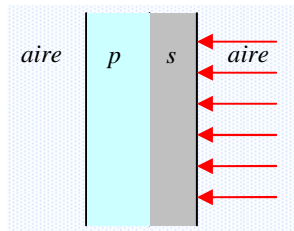


Fig. 3.11 Esquema del sistema multicapas sin grasa y rodeado de aire.

- en la segunda simulación cambiamos el medio posterior  $b$  por un material (Fig. 3.12) de efusividad similar a la del detector piroeléctrico,  $e_b=3700\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{1/2}$ .

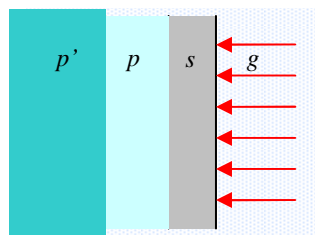


Fig. 3.12 Esquema del sistema multicapas en el que el medio posterior tiene una efusividad similar a la del detector y no hemos incluido la capa de grasa.

Representando, como es habitual la fase y el  $\ln(V_n)$  de las señales PPE obtenidas en función de la raíz cuadrada de la frecuencia en ambos casos (Fig. 3.13) vemos que se aprecia cómo al situar un material con una efusividad similar a la del material piroeléctrico en el medio posterior en vez de un gas obtenemos una ampliación de la zona lineal a bajas frecuencias. Hemos comprobado este resultado experimentalmente, obteniendo una total correlación con los resultados teóricos. El hecho de tener un rango más amplio en frecuencias donde tenemos linealidad y paralelismo de ambas componentes de la señal PPE implica una mejora en la fiabilidad de las medidas y de los resultados obtenidos de ellas. Por lo tanto, con una variación tan simple como es poner en contacto el detector con un material de mayor efusividad que el aire, hemos mejorado las condiciones experimentales de la técnica PPE.

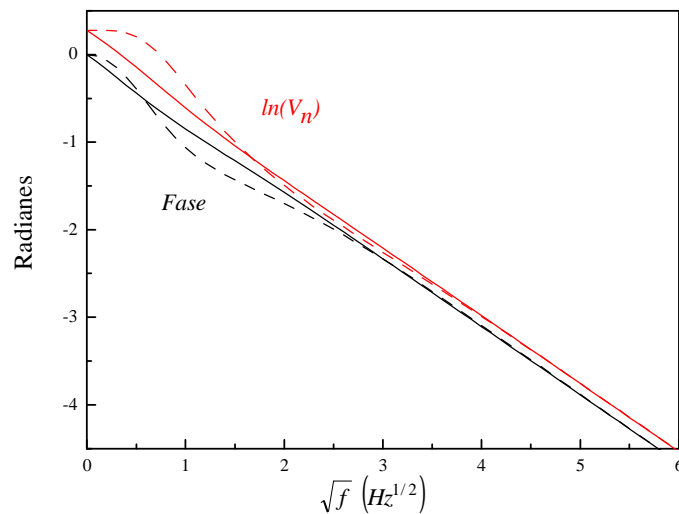


Fig. 3.13. Influencia de la capa posterior en la señal PPE. Las líneas discontinuas representan las componentes de la señal PPE al poner aire en el medio posterior del sistema de capas. Las líneas continuas se obtienen al poner un material de efusividad similar a la del detector en el medio posterior.

### 3.2.5 Influencia de la luz parásita y del ruido electrónico.

Por último, hay otros dos efectos que deforman la linealidad de las medidas fotopiroeléctricas: la luz parásita y el ruido electrónico. La luz parásita es la que llega directamente al detector, sin atravesar la muestra. Para reproducir el efecto de la luz parásita añadimos una componente real a la temperatura del detector de la forma  $A/4e_p$ , siendo  $A$  la fracción de luz parásita que llega al detector. La señal se ve afectada a altas frecuencias incluso cuando la luz parásita es menor que el 1 % de la luz total incidente. Cuando el efecto de la luz parásita es fuerte, la fase converge a 0 y a medida que la intensidad de la luz parásita va disminuyendo converge a  $-2\pi$ ,  $-4\pi$ ,  $-6\pi$ , etc. Al contrario que otros efectos vistos anteriormente, este se puede evitar tapando la zona del detector a la que no queremos que llegue luz.

Por otra parte, el ruido electrónico de fondo provoca una pérdida de la linealidad en la representación de la amplitud y el logaritmo neperiano de la señal PPE frente a la raíz cuadrada de la frecuencia, enmascarando la señal a altas frecuencias. Para evitar la aparición del ruido electrónico de fondo elegimos cables con un buen apantallamiento, tomas de tierra comunes para todos los componentes del sistema y situamos los distintos componentes del sistema de forma que no interfieran unos con otros. Una vez hecha la configuración adecuada de todos los dispositivos este efecto es relativamente fácil de evitar.

### 3.3 Medida de las propiedades térmicas en función de la temperatura.

Una vez que se han medido tanto la difusividad como la efusividad térmica a una temperatura de referencia ( $T_{ref}$ ,  $D_{ref}$  y  $e_{ref}$ ) mediante un barrido en frecuencia, y que se ha determinado el rango de frecuencias en el que hay linealidad, se pueden realizar medidas variando la temperatura a una frecuencia dada para obtener la evolución en temperatura de las propiedades térmicas. La dependencia de la difusividad y de la efusividad con la temperatura viene dada por (Delenclos S. et al., 2001, Marinelli M. et al., 1992):

$$D(T) = \left[ \frac{1}{\sqrt{D_{ref}}} - \frac{\Delta(T)}{l_s \sqrt{\pi f}} \right]^{-2}, \quad (3.28)$$

$$e(T) = e_p(T) \left( \frac{1 + \frac{e_{ref}}{e_p(T_{ref})}}{e^{\Delta'(T)}} - 1 \right), \quad (3.29)$$

donde  $\Delta(T) = \psi(T) - \psi(T_{ref})$ ,  $\Delta'(T) = \ln V(T) - \ln V(T_{ref})$  y  $\Delta''(T) = \Delta'(T) - \Delta(T)$ .

Finalmente, la dependencia con la temperatura del calor específico y de la conductividad térmica se calculan a través de las siguientes relaciones:

$$c(T) = \frac{e(T)}{\rho \sqrt{D(T)}}, \quad (3.30)$$

$$K(T) = e(T) \sqrt{D(T)}. \quad (3.31)$$

Como puede apreciarse, el comportamiento de la difusividad térmica depende sólo de la fase de la señal fotopiroeléctrica, mientras que la efusividad (y por lo tanto el calor específico y la conductividad térmica) dependen tanto de la amplitud como de la fase. Esto en la práctica supone que se pueden obtener medidas de difusividad mucho más limpias que las del calor específico, efusividad y conductividad, no sólo porque en estos últimos casos al utilizar las dos componentes de la señal medida el error experimental es mayor, sino porque además, en general, las fases que obtenemos tienen menos ruidos que las amplitudes, lo que puede ser debido a diferentes efectos como la inestabilidad del láser o problemas electrónicos.

El calor específico de un material a una temperatura dada se puede obtener con gran precisión con un gran número de técnicas. La ventaja de la técnica PPE es que, con una única medida, se pueden determinar las cuatro propiedades térmicas del material. A una temperatura dada, la determinación de las propiedades térmicas de materiales sólidos conlleva una subestimación sistemática debido al efecto de la grasa. Dicha subestimación depende del espesor de la muestra y de su difusividad. En las muestras con difusividades altas la subestimación es mayor. La gran aportación de esta técnica es la posibilidad de obtener de una única medida la evolución en temperatura de las propiedades térmicas con una gran precisión. Esto implica que en las medidas que realizamos, aunque haya una subestimación en el valor del punto de referencia, los errores relativos entre los puntos experimentales al evolucionar la temperatura son mínimos, algo imposible de realizar con otras técnicas. Hemos de señalar que en las medidas que mostraremos en los siguientes capítulos no se ha hecho ningún tratamiento en los datos para “limpiar” las medidas. Lo que veremos serán medidas hechas en condiciones óptimas para cada tipo de montaje y muestra, obteniendo en cada caso concreto las propiedades térmicas de los materiales en los rangos de temperatura que nos resultan más interesantes.





# Capítulo 4

## Descripción de los dispositivos experimentales.

En este capítulo vamos a realizar una descripción detallada de los dispositivos experimentales utilizados para hacer medidas PPE. En primer lugar, veremos cómo efectuar medidas en función de la frecuencia a temperatura ambiente y a continuación, haremos una descripción del sistema utilizado para medir en función de la temperatura en el rango 77-400 K. Por último, analizaremos dos nuevos sistemas que amplían los rangos de temperaturas en los que poder medir: veremos cómo hemos adaptado un criostato comercial para realizar medidas a bajas temperaturas, llegando hasta los 10 K, y un nuevo calorímetro, diseñado y desarrollado en nuestro laboratorio, que permite medir en el rango de 300 hasta 700 K. De esta forma, los equipos preparados para realizar medidas PPE cubren de los 10 a los 700 K, abriendo nuevos horizontes para esta técnica.

### 4.1 Descripción del dispositivo experimental para medir a temperatura ambiente.

Para medir en función de la frecuencia a temperatura ambiente, la muestra se sitúa en una pletina donde está convenientemente conectado el detector (Fig. 4.1). Sobre las caras del detector se depositan unas finas capas metálicas de Ni-Cr ( $\sim 1 \mu\text{m}$  de espesor) que actúan como electrodos y sobre

ellos se colocan sendos hilos de cobre encargados de recoger la señal generada. Estos cables están conectados a las caras del detector con tintura de plata para lograr un buen contacto eléctrico.

La muestra se ilumina con un láser modulado de He-Ne, de  $\lambda = 632$  nm y de 5 mW de potencia. Debemos intentar que la energía que deposita el láser sobre la muestra cree el mínimo gradiente de temperatura posible sobre ella, primero porque no debemos producir un aumento de la temperatura en la muestra para asegurarnos de que la medida recogida está realizada a la temperatura constante a la que queremos realizar el barrido en frecuencias y segundo, porque nuestro objetivo final será medir en rangos de temperatura donde se produce una transición de fase y si la temperatura de la muestra no es uniforme, la transición ocurrirá de forma gradual en distintas zonas de la muestra, distorsionando la medida. Por ello, en la medida de lo posible, debemos crear una variación  $T_{ac}$  en la temperatura de la muestra, sin contribuir a un aumento significativo de su temperatura  $T_{dc}$ . Por eso elegimos un láser de poca potencia.

Por su parte, la muestra debe ser opaca para la longitud de onda del láser. En el caso de que no lo sea o en el caso de que refleje demasiado la luz, se coloca una pintura de grafito sobre la cara sobre la que va a incidir el láser, logrando así una mayor absorción y, por tanto, una mayor señal PPE.

Para modular el láser, se puede utilizar un chopper mecánico o un modulador acustoóptico. La ventaja del modulador (MAO) frente al chopper es su que su frecuencia de modulación es mucho más estable y permite cubrir el rango de frecuencias desde los *mHz* hasta los *MHz*.

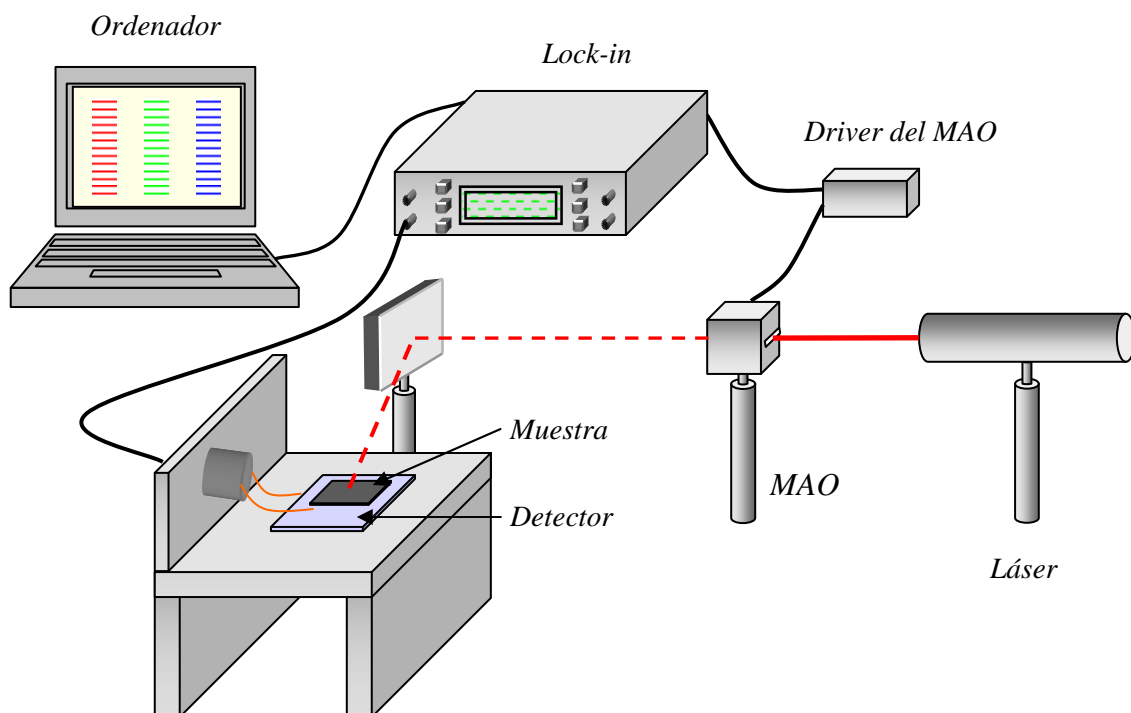


Fig. 4.1 Esquema del sistema utilizado para realizar medidas PPE en función de la frecuencia a temperatura ambiente.

El modulador funciona mediante un transductor piezoeléctrico que está en contacto con un cristal. Sobre el transductor se producen vibraciones mediante la aplicación de una señal eléctrica de una frecuencia determinada. Estas vibraciones son transmitidas en forma de ondas sonoras al cristal, lo que cambia su índice de refracción de forma periódica. De esta forma, el cristal actúa como una red de difracción, por lo que el láser se difracta al incidir sobre él, provocando la salida de varios haces en diferentes direcciones, modulados con la frecuencia de la señal eléctrica utilizada. Uno de esos rayos difractados es el que utilizaremos para excitar la muestra. Para obtener la mayor intensidad posible en el rayo que vamos a utilizar, se optimiza el ángulo de entrada del láser hasta conseguir maximizar la energía de dicho rayo, lo que nos permitirá obtener una mayor señal PPE.

El amplificador tipo *lock-in* cumple una doble función en las medidas PPE. Por una parte, genera y controla la frecuencia de modulación del MAO, por otra parte, amplifica y procesa la señal PPE proveniente del detector cuya frecuencia es la misma que la frecuencia de modulación del láser. Estos amplificadores son utilizados para detectar y medir señales muy pequeñas (del orden de los nanovoltios) de una frecuencia determinada, logrando medidas muy precisas aun en presencia de fuentes de ruido externas de mayor intensidad que la de la señal que queremos recoger. Esencialmente, un amplificador tipo *lock-in* consiste en un filtro pasabanda, sincronizado con la frecuencia de la señal que queremos medir. Esta sintonía va a hacer que las frecuencias fuera del ancho de banda sean automáticamente filtradas. Sumado a este efecto de filtro, el amplificador *lock-in* es un amplificador que provee ganancia, amplificando la señal recibida. Estos amplificadores utilizan unos microprocesadores llamados procesadores digitales de la señal (*digital signal processor* o DSP) que permiten realizar eficientemente los cálculos matemáticos necesarios para procesar la señal digitalmente (*Sonnaillon M.O. et al., 2005, Juan de Dios A. et al., 2006*).

El *lock-in* utiliza como señal de referencia una señal de la misma frecuencia que la señal eléctrica enviada para modular el MAO con un desfase de referencia  $\varphi$ . Su expresión general es de la forma:

$$r(t) = R \cos(\omega t + \varphi), \quad (4.1)$$

siendo  $R$  la amplitud de dicha señal. La señal que recoge está formada, sin tener en cuenta posibles ruidos, por una señal de la misma frecuencia  $\omega$ , amplitud  $A$  y con un desfase  $\psi$ :

$$e(t) = A \cos(\omega t + \psi). \quad (4.2)$$

El *lock-in* amplifica y digitaliza esta señal, para realizar a continuación el producto de dicha señal de entrada (4.2) con la componente en fase y en cuadratura (con un desfase de  $\pi/2$ ) de la señal de referencia (4.1) obteniendo respectivamente:

$$F = \frac{RA}{2} \cos(\psi - \varphi), \quad (4.3)$$

$$Q = \frac{RA}{2} \cos(\psi - \varphi - \pi/2) = \frac{RA}{2} \operatorname{sen}(\psi - \varphi). \quad (4.4)$$

Estas ecuaciones representan la parte real ( $F$ ) y la imaginaria ( $Q$ ) de una señal compleja ( $F+Qi$ ). Al ser  $R$  y  $\varphi$  conocidos, con ambas componentes  $F$  y  $Q$  se determinan la amplitud y la fase de la señal PPE recogida. Para eliminar los problemas de ruido de estas componentes se les aplican filtros pasabajos.

El *lock-in*, además, puede funcionar en “*modo corriente*” o “*modo voltaje*”, es decir, puede medir o la corriente que llega por el cable o la diferencia de potencial entre los dos electrodos del detector. En el análisis teórico realizado en el capítulo anterior, siempre nos hemos referido a la diferencia de potencial entre las caras del detector, pero gracias a que con la normalización de la señal que hacemos desaparecen todas las constantes que introduce la electrónica del montaje, el comportamiento de la corriente y del voltaje es el mismo (*Chirtoc M. et al., 2003*), con lo que la elección del modo en el *lock-in* no influye en los resultados. El modo de medida más adecuado en nuestro laboratorio es el modo corriente, ya que nos proporciona señales con menos ruido debido a las características del *lock-in*.

Al medir una señal de una frecuencia determinada, la mayoría de los ruidos son filtrados. El *lock-in* cuenta además con un tiempo de integración variable que es inversamente proporcional al ancho de banda de la frecuencia medida y que nos permite eliminar ruidos aleatorios provenientes de problemas electrónicos o ambientales de la misma frecuencia que la de la señal recogida.

Además, para evitar al máximo los problemas de ruidos asociados a corrientes inducidas, todos los componentes del sistema de medida se conectan a una misma tierra y todas las conexiones están hechas con cables BNC convenientemente aislados.

Por último, el *lock-in* transmite la amplitud y fase de la PPE a un ordenador, donde quedan almacenadas para su posterior análisis.

Si realizamos una medida en condiciones óptimas, al aumentar la frecuencia podemos llegar a tener una señal tan pequeña como el ruido electrónico, (Fig. 4.2), con lo que en esa zona de altas frecuencias se pierde la linealidad necesaria para obtener información y se obtiene una señal aleatoria, generada por dicho ruido electrónico.

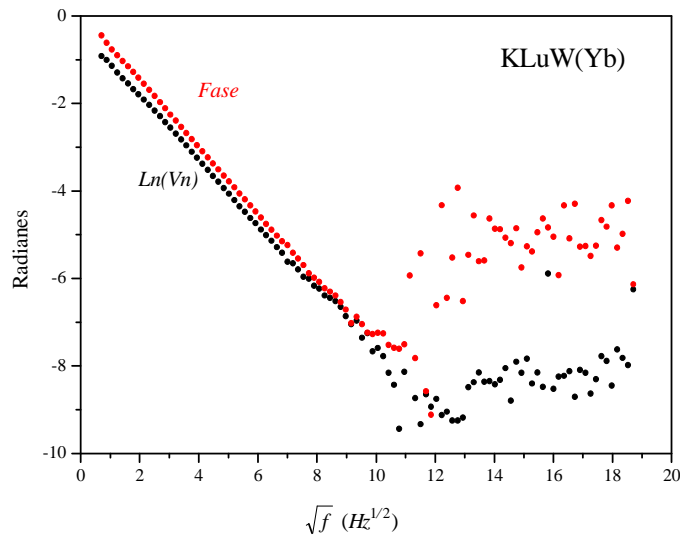


Fig. 4.2 Barrido en frecuencia sobre una muestra de KLuW(Yb) en el que se aprecia la ruptura de la linealidad a altas frecuencias debido a que la señal PPE alcanza valores comparables al ruido electrónico.

Como ya hemos comentado en el apartado 3.2.5, la luz parásita introduce una señal adicional a altas frecuencias que rompe con la linealidad de las componentes de la PPE representadas de la forma ya habitual, en función de la raíz cuadrada de la frecuencia. Experimentalmente, podemos encontrarnos con esa ruptura (Fig. 4.3) si no evitamos que la luz llegue directamente al detector. Para evitar esta luz parásita, colocamos una tapa encima del detector y la muestra, con un orificio que coincida con el centro de la muestra para dejar llegar el láser.

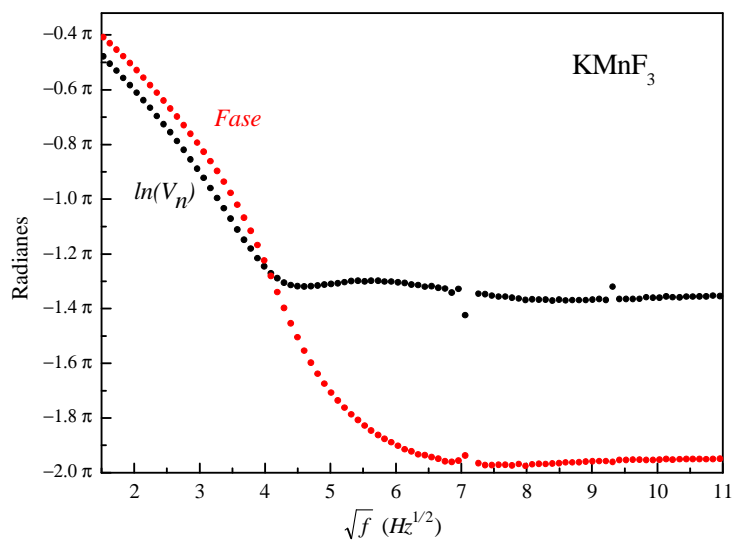


Fig. 4.3 Efecto de la luz parásita un barrido en frecuencia sobre una muestra de KMnF<sub>3</sub>.

Una vez optimizado el sistema podemos obtener medidas en las que tenemos un rango amplio de zona lineal, que cubre varios radianes en el eje vertical. Esto es una garantía de la calidad de la medida y de la fiabilidad de los datos obtenidos de ella.

## 4.2 Dispositivo experimental para realizar medidas entre 77-400K.

Después de conocer los valores de referencia de las propiedades térmicas de un material a una temperatura dada, nos interesa medir su evolución en temperatura. No hay que olvidar que uno de los objetivos principales de esta tesis es desarrollar un dispositivo que permita medir el comportamiento tanto de las propiedades térmicas dinámicas ( $D$  y  $K$ ) y estática ( $c$ ) en el entorno de una transición de fase. Para realizar estas medidas, variamos lentamente la temperatura  $T_{amb}$ , a la que se encuentra la muestra, utilizando un sistema como el descrito anteriormente en el que cambiamos la pletina sobre la que colocamos la muestra por un criostato (Fig. 4.4) de Oxford Instruments, modelo Optistat<sup>DN</sup>. Tanto el detector como la muestra se montan sobre un vástago (Fig. 4.5) que se introduce en el criostato.

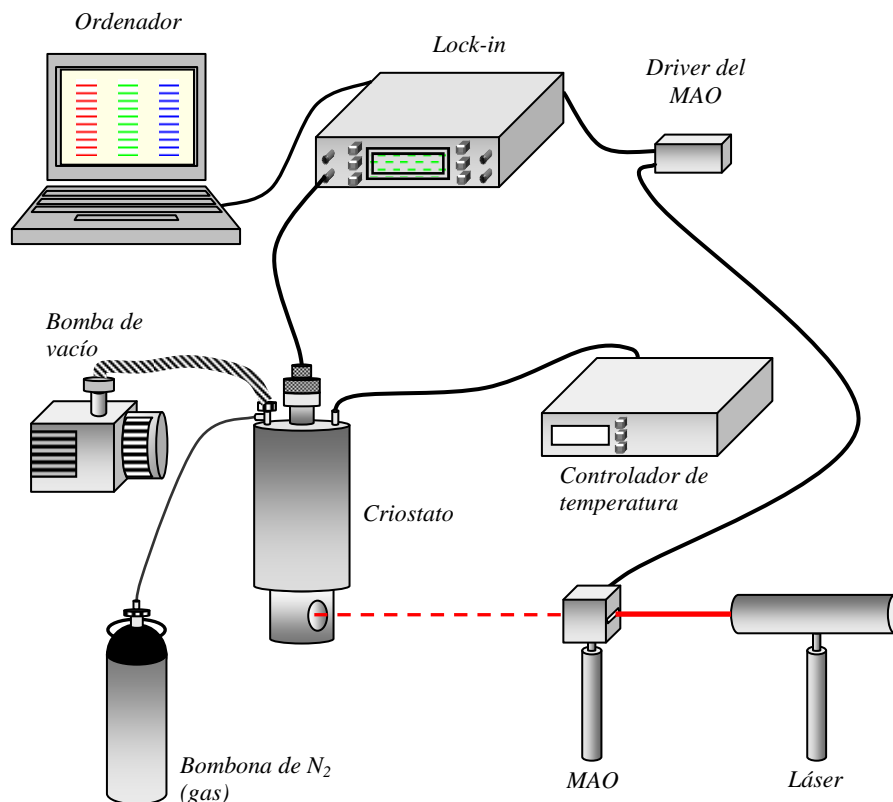


Fig. 4.4 Esquema del montaje experimental para realizar medidas en función de la temperatura en el rango 77-400 K. Láser, de He-Ne. Controlador de Temperatura: Oxford Instruments Mod. ITC 502. Lock-in: EG&G Instruments, Mod 7265 DSP. MAO: Gooch-Housego, Modelo MO90. Criostato: Optistat DN.

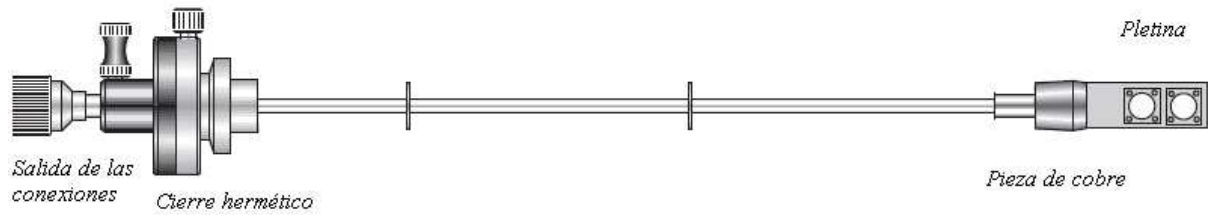


Fig.4.5 Esquema del vástago sobre el que se sitúa la muestra.

El criostato está diseñado para trabajar en vertical y en él la muestra se aloja en una cámara central inmersa en un baño de nitrógeno gas (Fig.4.6), que proporciona un enfriamiento/calentamiento uniforme. El proceso de enfriamiento se realiza a través de un reservorio de nitrógeno líquido que rodea la parte superior externa de la cámara central donde está la muestra y por medio de numerosos capilares distribuidos uniformemente favorece el intercambio de calor. Durante la medida, el flujo de dicho nitrógeno líquido se controla mediante una válvula, lo que permite optimizar la duración del refrigerante, ya que este fluye simplemente por efecto de la gravedad.

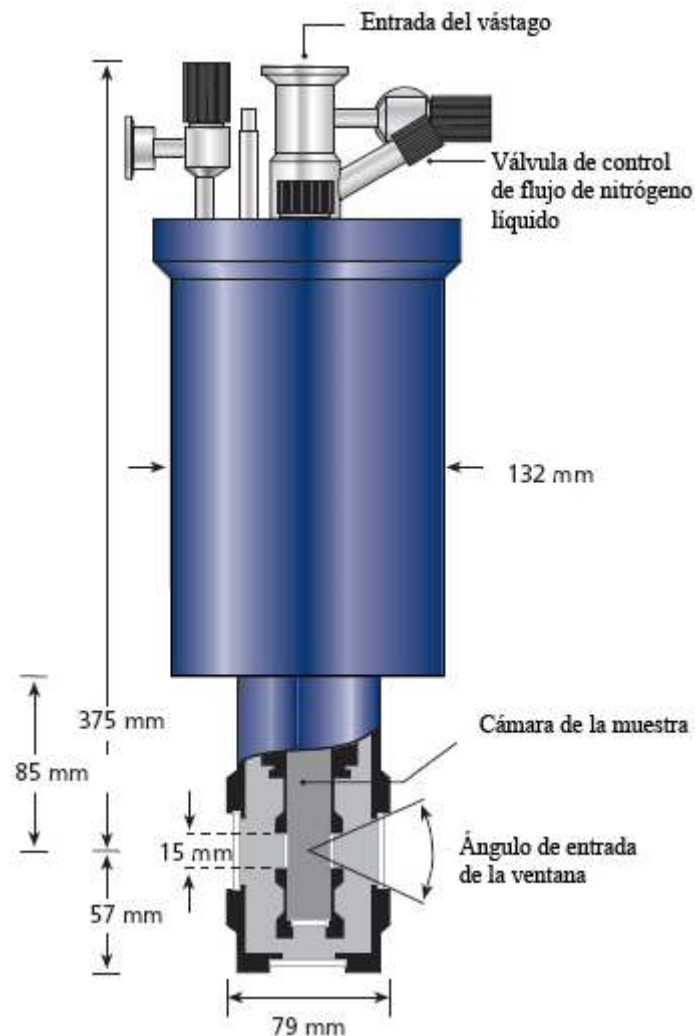


Fig. 4.6 Esquema del criostato utilizado para medir entre 77 y 400 K.

En este tipo de criostatos el buen contacto térmico se produce gracias al baño de gas que rodea la muestra, que actúa de intercambiador de calor. La temperatura mínima a la que se puede llegar es de 77 K, debido al uso del nitrógeno líquido como refrigerante. Las rampas de temperatura se realizan mediante el controlador de temperatura con una precisión de  $\pm 0.01$  K en rangos de temperatura entre 77 K y 200 K y  $\pm 0.1$  K si medimos entre 200 y 400 K. Todos nuestros sistemas permiten realizar medidas con ritmos que oscilan entre los 100 *mK/min* en medidas en un rango de temperaturas amplio a 5 *mK/min* para medidas en las que es necesario una alta resolución en temperatura (utilizadas generalmente para estudiar transiciones de fase).

Una cámara externa rodea el reservorio de nitrógeno y el intercambiador de calor. Es necesario hacer vacío en dicha cámara, para que actúe de aislante térmico con el entorno y favorezca la optimización del control de la temperatura. En nuestro caso, realizamos el vacío con una bomba rotatoria, llegando a los  $10^{-3}$  *mbar*.

Al realizar medidas en amplios rangos de temperatura, el vástago sobre el que se sitúa la muestra se dilata, produciendo un pequeño movimiento descendente de la muestra respecto a las ventanas del criostato. Para que este desplazamiento no produzca un incremento de la luz parásita, hemos diseñado un sistema (Fig. 4.7) que impide que la luz llegue directamente al detector, poniendo sobre él un pequeño aro de vitón, y sobre este una lámina de poliimida, que es un material plástico apto para altas temperaturas, con un pequeño orificio por el que penetra el láser. La lámina se atornilla a la base de la pletina. De esta forma, sin realizar apenas presión sobre el detector, conseguimos cubrir las partes a las que no queremos que llegue luz. Este sistema además sirve para sujetar el detector piroeléctrico, ya que al insertarlo en el criostato queda situado en vertical y puede desplazarse por efecto de la gravedad, produciendo una tensión en los cables que están conectados a él, lo que nos introduciría un ruido en la señal PPE recogida.

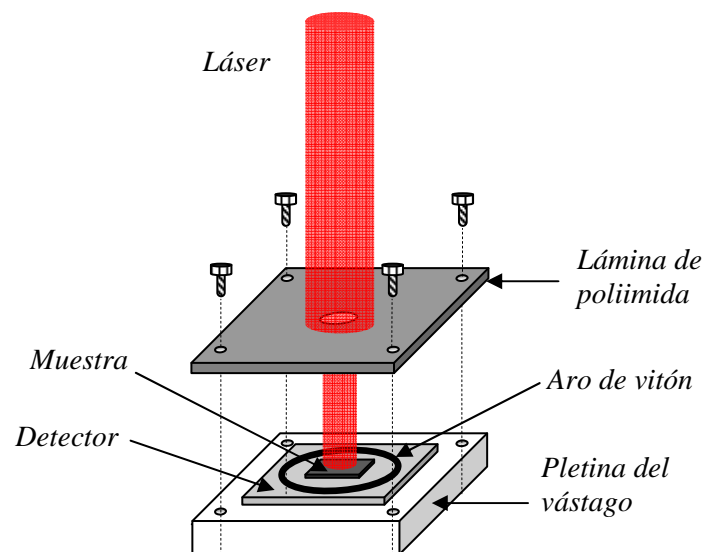


Fig. 4.7 Detalle del montaje de la muestra sobre la pletina del vástago.



El láser entra por una de las ventanas del criostato e incide sobre la muestra colocada en el interior. Las ventanas convencionales del criostato son de cuarzo con caras plano paralelas. Esto hace que en las medidas en que se varía la temperatura puedan aparecer interferencias por la dilatación que se produce en las ventanas, como se puede observar en la figura (4.8). Lo hemos solucionado instalando unas ventanas de cuarzo en forma de cuña que minimizan estas interferencias.

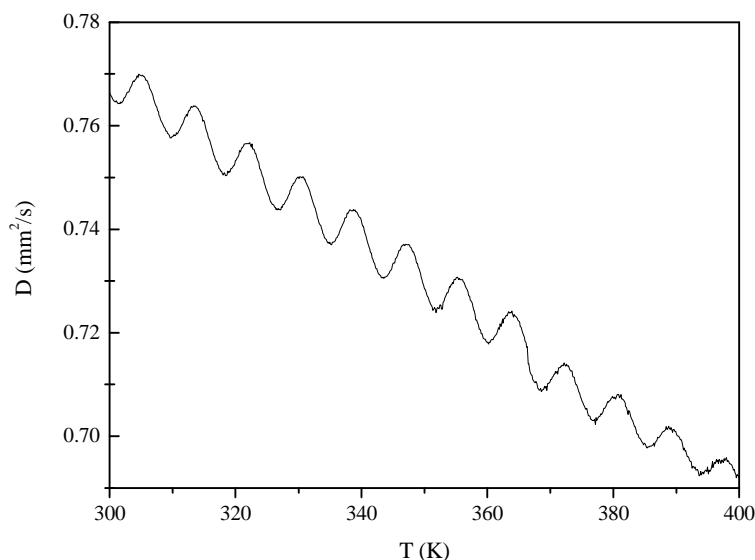


Fig. 4.8 Interferencias producidas por la dilatación de las ventanas.

El problema es que estas ventanas en forma de cuña están selladas con unos aros de indio. El indio tiene un punto de fusión bajo y a partir de los 300 K no sella bien debido a cambios en su estado, por lo que no se mantiene la estanqueidad de la cámara interior. Para subir hasta 400 K se requieren unas ventanas de zafiro que se sellan con aros de cobre. Estas ventanas no se fabrican en forma de cuña. Para evitar las interferencias en estas ventanas hay que variar la dirección del láser, haciendo que las atraviese en un ángulo no perpendicular a su superficie.

Uno de los objetivos principales de esta tesis ha sido desarrollar al máximo las posibilidades que ofrece la técnica PPE, en particular hemos centrado nuestros esfuerzos en ampliar el rango de temperatura en el que poder realizar medidas, que estaba limitado de 77 a 400 K en los criostatos descritos hasta ahora. Para ello, hemos adaptado (en el caso de bajas temperaturas) un criostato comercial para poder realizar medidas PPE, pudiendo así llegar a medir hasta los 10 K. Por otra parte, hemos diseñado, desarrollado y montado un nuevo modelo de calorímetro para poder realizar medidas de 300 a 700 K. Veamos a continuación una descripción de estos dispositivos.

### 4.3 Dispositivo experimental para realizar medidas entre 10-300K.

El calorímetro descrito en el apartado anterior tiene una limitación a la hora de trabajar a bajas temperaturas ya que su sistema de refrigeración le limita a una temperatura mínima de 77 K debido a su sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido.

Para poder bajar hasta los 10 K, hemos adaptado un criostato horizontal modelo OptistatAC-V, de Oxford Instruments, que sustituye en el montaje descrito anteriormente (Fig. 4.4) al criostato vertical. Este sistema tiene la ventaja de enfriar con gas de helio y permitir llegar a temperaturas de hasta 5 K.

El sistema de refrigeración consta de un compresor unido mediante dos tubos al criostato. El proceso de refrigeración se realiza a través de un ciclo de Gifford-McMahon, que es un ciclo de Stirling modificado. El refrigerador actúa del siguiente modo: el sistema compresor envía helio gaseoso comprimido a la cabeza del criostato por uno de los tubos. En ella el gas se expande y se enfría y vuelve por el otro tubo, cerrando así el ciclo. Comparándolo con el sistema de refrigeración del criostato descrito en el apartado anterior, el de este criostato tiene un mantenimiento mínimo, ya que no se producen pérdidas de helio durante el proceso de refrigeración y no necesita recargas continuas, lo que supone un gran ahorro económico.

El criostato tiene un pequeño motor en su parte trasera (Fig. 4.9), y en la delantera una cámara donde se coloca la muestra, que se enfría mediante un dedo frío. Puede ser utilizado con la pletina que sujeta la muestra en posición horizontal, lo que en principio supone una ventaja para realizar medidas PPE ya que evita las tensiones que pueden aparecer en los cables y en el detector por efecto de la gravedad.

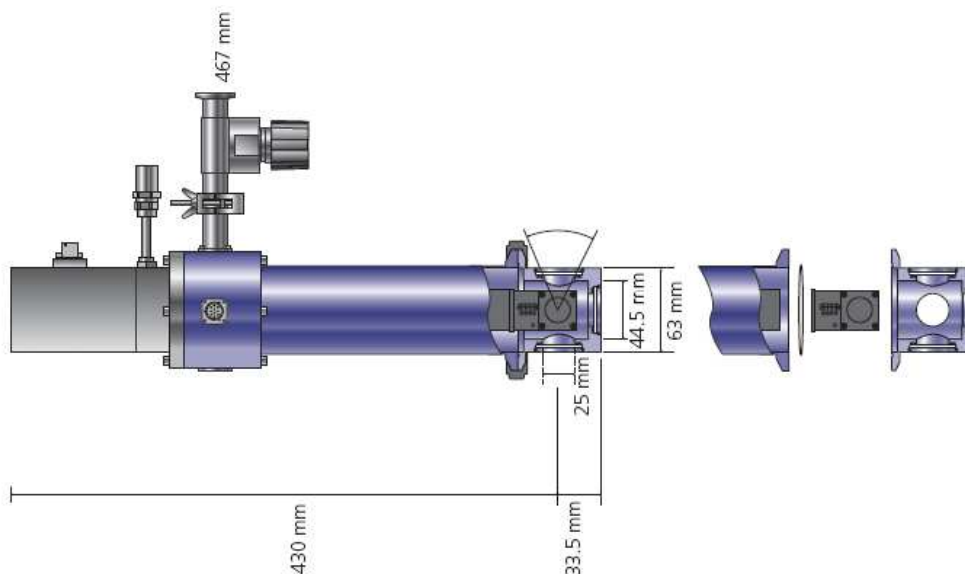


Fig. 4.9 Esquema del criostato utilizado para medir entre 10 y 300 K.

Sin embargo, hemos tenido que resolver varios problemas a la hora de adaptar este sistema a la técnica PPE. El primero viene generado por el motor situado en la cabeza del criostato, cuyas vibraciones se transmiten al dedo frío y de éste al detector piroeléctrico, afectando a la señal PPE e introduciendo una componente piezoeléctrica añadida a la señal piroeléctrica. En la figura (4.10) se aprecia la componente piezoeléctrica generada por la cabeza del criostato al recoger la señal en función de la frecuencia del detector piroeléctrico en ausencia de iluminación y sin muestra. Podemos observar en la figura cómo aparece un ruido mayor a frecuencias pares, por lo que las evitaremos a la hora de medir.

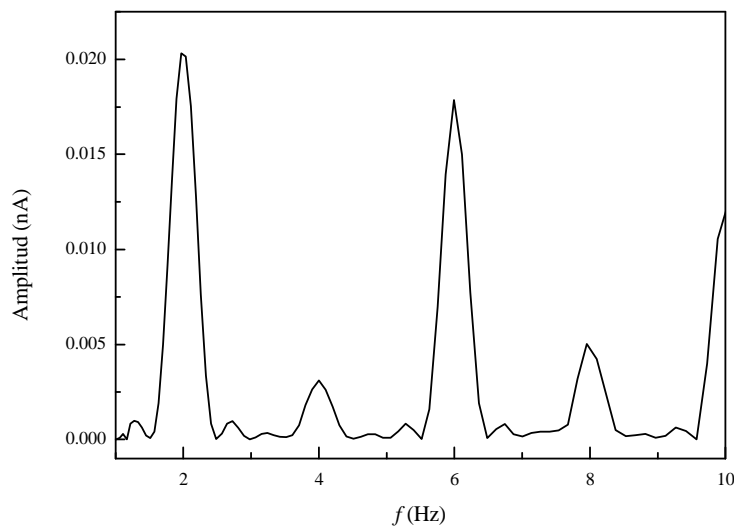


Fig. 4.10 Señal piezoeléctrica inducida por las vibraciones en la cabeza del criostato en ausencia de iluminación.

Además, hemos colocado el criostato sobre un soporte antivibraciones (Fig. 4.11) para evitar en lo posible la transmisión de vibraciones que puedan influir en las medidas.

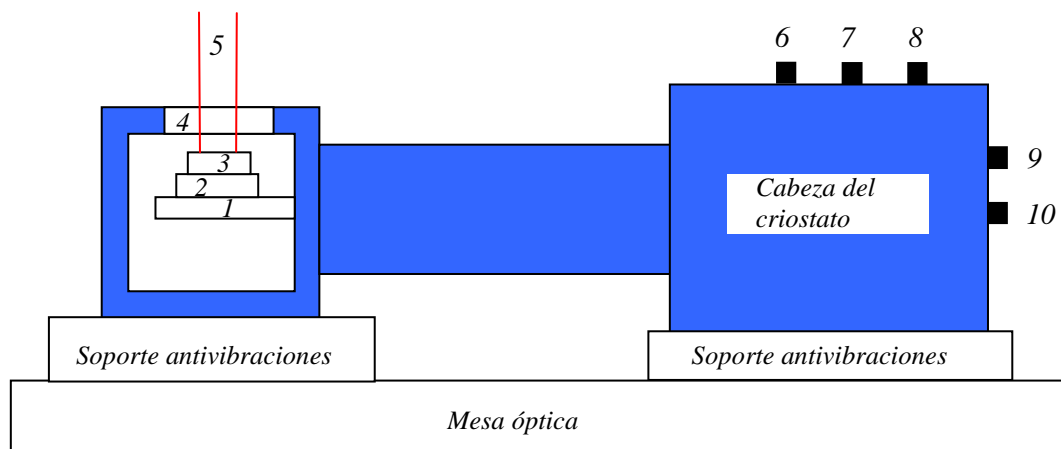


Fig. 4.11. Esquema del criostato en los soportes antivibratorios. 1:Dedo frío, 2:detector piroeléctrico, 3:muestra, 4:ventana óptica, 5:láser, 6:salida señal fotopiroeléctrica, 7:conexión de la bomba de vacío, 8:conexión del controlador de temperatura, 9:Entrada de He a alta presión, 10:salida de He a baja presión. No se ha respetado la escala en ningún elemento del diagrama.

Existe una fuente adicional de contribución piezoeléctrica, relacionada con la orientación del soporte sobre el que se colocan tanto el detector como la muestra. Hemos analizado la influencia del ruido residual en ausencia de iluminación, resultando que de 325 K a 240 K ese ruido es independiente de dicha orientación introduciendo un error inferior al 0.3% en las medidas. Sin embargo, cuando la temperatura baja de 240 K, temperatura que coincide con la de solidificación de la grasa de contacto térmico entre el detector y la muestra, el ruido piezoeléctrico residual depende claramente de la orientación del soporte. Cuando dicho soporte está en posición horizontal (Fig. 4.12 a) no es posible realizar medidas de calidad ya que encontramos un ruido del 100%. Cuando el ángulo de inclinación  $\theta$ , (Fig. 4.12 b) aumenta, el ruido se reduce claramente. Por ejemplo, en medidas realizadas a 50 K con un tiempo de integración de 2 segundos, con ángulos  $\theta=22.5^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $67.5^\circ$ , los ruidos respectivos corresponden a un 10%, 2.5% y 1% de la señal obtenida respectivamente. Debido a la configuración de la cámara de la muestra, no es posible realizar medidas con otras orientaciones, salvo con  $\theta = 90^\circ$ , que no es válido por razones de estabilidad. Por ello, las medidas realizadas con este criostato se realizan con la muestra inclinada  $67.5^\circ$  respecto a la vertical.

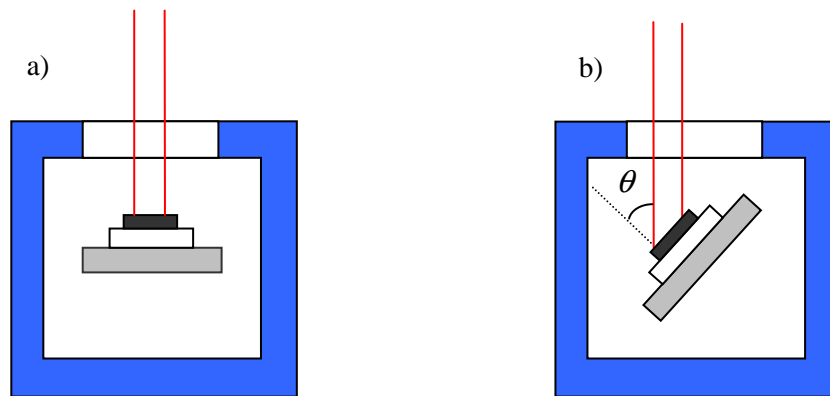


Fig. 4.12. Posición relativa de la muestra y el láser en la cámara del criostato.

Otro de los problemas que hemos resuelto a la hora de optimizar el dispositivo ha sido el ruido generado en el cable que transporta la señal desde el detector hasta el *lock-in*. En la configuración más simple (Fig. 4.13 a) partimos de un cable BNC y conectamos por uno de sus extremos el cable central a la cara del detector sobre la que se coloca la muestra y la malla a la otra cara del detector. Por el otro lado lo conectamos al *lock-in* (el cable central al pin del conector BNC del *lock-in* y la malla a su tierra). Debido a la alta sensibilidad de nuestro sistema, necesitamos un cable con mejor apantallamiento que el BNC, por lo que cambiamos este cable por un cable de micrófono coaxial de doble hilo. Si lo conectamos tal y como se ve en la figura (4.13 b), creamos un bucle que provoca efectos inductivos añadiendo un nuevo ruido en la señal. En la figura (4.13 c) vemos como al

desconectar la malla del cable de micrófono del detector piroeléctrico rompemos el bucle, quedándonos con una conexión muy bien apantallada y sin problemas de inducción.

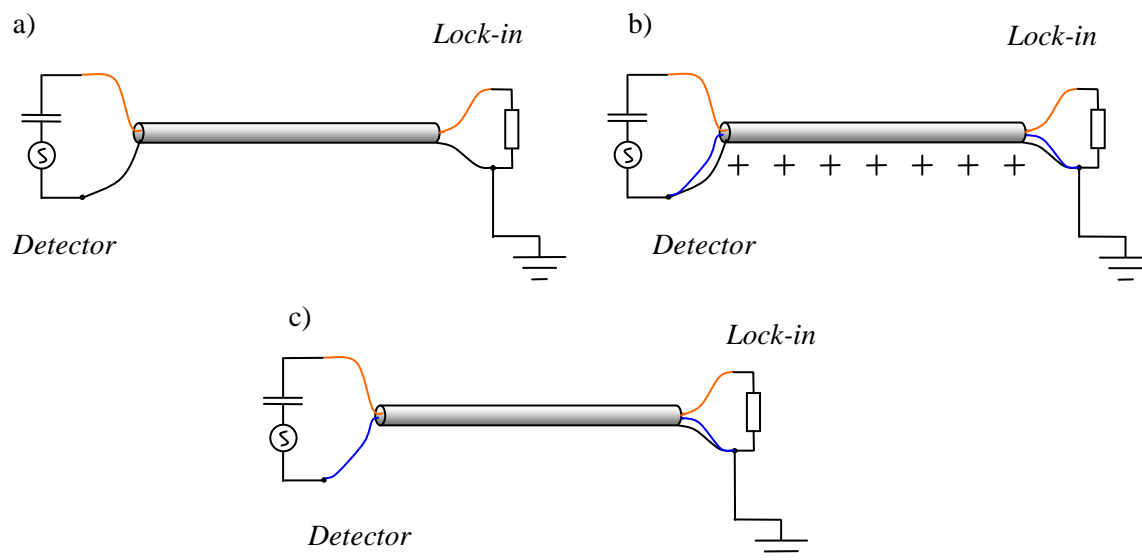


Fig. 4.13 Conexiones entre el detector y el lock-in (representados mediante sus equivalentes eléctricos).a) Conexión realizada con un cable BNC. b) Conexión realizada con un cable de micrófono coaxial de dos hilos. La malla del cable está conectada al detector, cerrando un bucle que genera problemas inductivos. c) Configuración ideal en la que se ha roto el bucle.

Una vez resueltos estos problemas, el dispositivo es capaz de medir con gran precisión con unos ritmos en las rampas de calentamiento y enfriamiento de  $10 \text{ mK/min}$ , lo que da la posibilidad de tener la resolución necesaria en el entorno de una transición de fase en un intervalo de temperaturas comprendido entre los 10 K y 325 K, abriendo una vía muy interesante para aplicar esta técnica en regiones de temperatura donde hasta ahora no era posible medir.

Dado que para interpretar las medidas PPE es necesario normalizar la señal, es importante conocer cuál va a ser el comportamiento del detector en este nuevo rango de temperaturas. Con los criostatos operativos entre los 77 K y 300 K se había visto cómo la fase de la señal del detector en ausencia de muestra es prácticamente plana, mientras que el logaritmo neperiano de la amplitud de la señal presenta un comportamiento decreciente de temperatura ambiente hasta los 200 K, tendiendo después a crecer.

Sin embargo, al bajar hasta los 10 K (Fig. 4.14), vemos cómo el comportamiento del detector cambia radicalmente, ya que de los 10 K a los 20 K la fase sufre una fuerte caída mientras que el  $\ln(V_n)$  aumenta significativamente. A partir de ahí la fase tiene un comportamiento casi constante en pequeños rangos de temperatura, mientras que la amplitud sigue diversos ritmos de decrecimiento hasta los 200 K, como ya se ha visto en otros trabajos (*Bravina S.L. et al., 2007*). Este comportamiento tan brusco hace necesario un cuidadoso proceso de normalización.

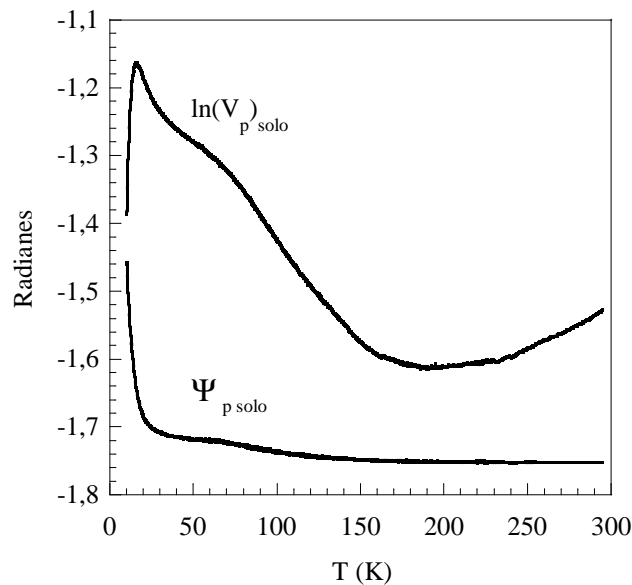


Fig. 4.14 Comportamiento del detector piroeléctrico  $\text{LiTaO}_3$  a bajas temperaturas.

#### 4.4. Dispositivo experimental para realizar medidas entre 400-700K.

La principal limitación de los criostatos comerciales es el rango de temperaturas en el que son operativos, de 77 a 400 K. Esto hace imposible medir transiciones de fase interesantes desde el punto de vista físico, que se producen fuera de ese intervalo. Por ello, uno de los objetivos fundamentales de esta tesis ha sido tanto el diseño como el desarrollo y montaje de un calorímetro capaz de medir desde temperatura ambiente hasta 700 K. Además, al ser un calorímetro diseñado específicamente para realizar medidas fotopiroeléctricas, se han realizado mejoras que permiten evitar fácilmente los problemas de interferencias producidas por las ventanas, y se ha construido de forma que la muestra esté en posición horizontal, lo que evita problemas de deslizamientos y tensiones, pudiendo además minimizar la capa de grasa que la une con el detector, ya que su función se limita a ser conductora térmica, sin la necesidad de sujetar la muestra para quedar unida al detector, como en el caso de los criostatos verticales. El resto del sistema es, básicamente, como el descrito anteriormente (Fig. 4.4).

El nuevo calorímetro consta de dos tubos concéntricos de cuarzo. El tubo interior está cerrado por un extremo, mide 30 cm de largo, tiene un diámetro interior de 2.6 cm y unas paredes de 1.3 mm de espesor. El tubo externo está abierto por ambos lados, mide 28 cm de largo, su diámetro es de 4 cm y las paredes son de 2 mm de espesor. Ambos tubos están sujetos con unos bloques de material cerámico en sus extremos (Fig. 4.15). El láser atraviesa ambos tubos hasta llegar a la muestra, y gracias a la curvatura de sus superficies el efecto de las interferencias es menor que si atravesara ventanas planas. Vamos a describir las particularidades de este sistema, paso por paso.

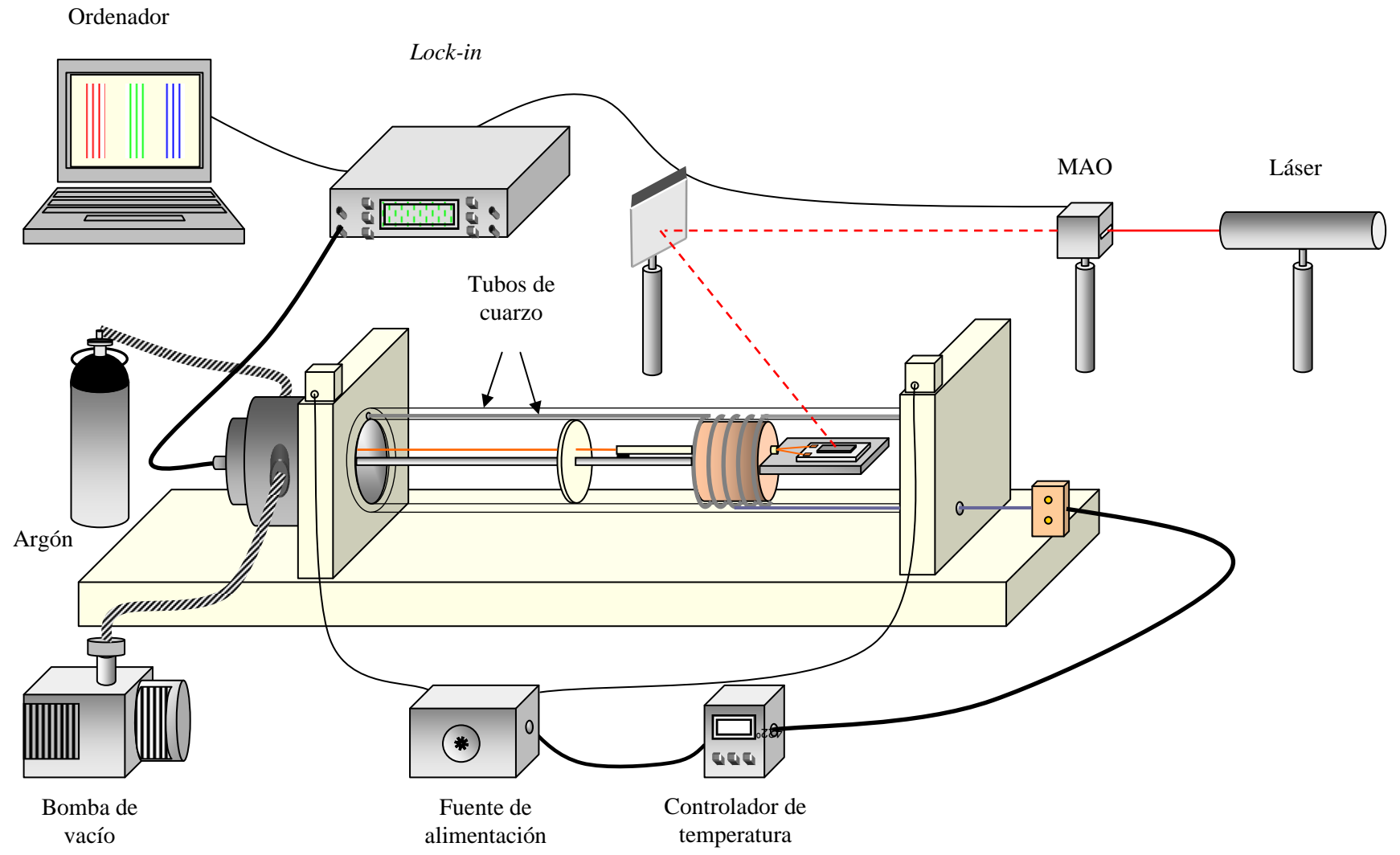


Fig. 4.15 Esquema general del montaje del horno.

### 4.4.1 El sistema calefactor.

Para obtener una buena resolución en una medida PPE en función de la temperatura, es necesario calentar la muestra de forma controlada. Con este propósito, se coloca entre los dos tubos de cuarzo un arrollamiento de *Resistohm 80*, de 0.45 mm de grosor, que actúa a modo de resistencia. Este material es muy utilizado a la hora de construir hornos. Está compuesto de Ni al 79%, Cr al 20 % y trazas de Si<sup>+</sup> y la temperatura máxima a la que se puede utilizar es de 1200° C. La resistencia total del arrollamiento utilizado es de 13.8 Ω. La localización del arrollamiento se concentra justo alrededor del lugar donde, al meter el vástago, queda un pequeño bloque cilíndrico de cobre que actúa a modo de difusor del calor, consiguiendo un calentamiento uniforme de la muestra y su entorno.

Los extremos de este arrollamiento salen fuera de los tubos de cuarzo y se conectan a una fuente de alimentación continua mediante unas maclas cerámicas. El haber escogido una fuente de alimentación continua en vez de un tiristor o una fuente alterna, se debe a que con estos últimos encontrábamos un ruido en la medida, producido precisamente por la naturaleza oscilatoria de la corriente utilizada para calentar la resistencia. Al cambiar a una fuente continua desaparecen dichos problemas de ruidos.

La fuente de alimentación tiene una salida analógica conectada a un controlador de temperatura (Mod. Eurotherm 2408) que ofrece un gran control de la temperatura y permite realizar hasta ocho programas con hasta ocho segmentos cada uno. Un algoritmo de control tipo PID permite un control estable del proceso, obteniendo una respuesta rápida a la hora de realizar rampas y de estabilizar la temperatura.

Para recoger la temperatura a la que se encuentra la muestra, se introduce un termopar entre los tubos de cuarzo, en la zona donde está situado el arrollamiento. El termopar utilizado es de tipo S (con vaina de Platino/Platino-Rodio 10%) y se conecta al controlador de temperatura con su correspondiente cable de compensación. Decidimos poner el termopar fuera del tubo interno de cuarzo, debido al poco espacio disponible dentro de dicho tubo y a la dificultad añadida de tener que crear las conexiones que permitieran la salida del cable del termopar. Con esta elección, se crea el problema de que la temperatura medida por el termopar no es exactamente la temperatura que tiene la muestra. Para solventarlo se realiza una calibración con una muestra cuya temperatura crítica es conocida y se recoloca el termopar hasta que la temperatura recogida por él corresponda con la temperatura de la muestra. Esto se realiza a varias temperaturas, teniendo así varios puntos de calibración y se verifica que la temperatura medida por el termopar y la de la muestra progresan de forma análoga. De esta forma, obtenemos un buen control de temperatura aun sin tener el termopar en contacto directo con la muestra y evitamos saturar el espacio interior del tubo de cuarzo.



#### **4.4.2 La estanqueidad del sistema.**

Es muy importante a la hora de fabricar el calorímetro conseguir estanqueidad en la cámara donde se inserta la muestra, que es el tubo de cuarzo interno que está abierto por un extremo, ya que en ella hay que realizar vacío e introducir a continuación un gas inerte (en nuestro caso argón), obteniendo así una atmósfera inerte controlada durante todo el proceso de medida, para, por una parte, evitar efectos de oxidación y degeneración en el sistema al subir la temperatura y, por otra parte, tener un baño de gas alrededor de la muestra que ayude a la homogeneización de la temperatura en la zona de la muestra.

En un principio utilizábamos una atmósfera de nitrógeno, como la utilizada en los criostatos convencionales descritos en los apartados anteriores, la cual es efectiva hasta temperaturas de unos 400 K, pero al subir más la temperatura, la atmósfera de nitrógeno no es suficientemente inerte y provoca reacciones con diferentes elementos del sistema que quedan degradados. Por esta razón, en este sistema decidimos utilizar la atmósfera de argón.

El primer problema de diseño que encontramos fue cómo unir el tubo de cuarzo con la parte metálica del sistema donde van acoplados tanto la bomba de vacío como la bombona de gas y el vástago, teniendo en cuenta que debemos conseguir una cámara estanca, incluso al subir la temperatura. Para resolver este problema, diseñamos un sistema de unión (Fig. 4.16) basado en juntas tóricas (*Sánchez J., 2001*). Las piezas están fabricadas en aluminio y sujetan al tubo interno por su parte exterior. El sistema consiste en cuatro piezas de metal y dos juntas tóricas de vitón. El tubo se introduce por ellas llegando a quedar apoyado en el interior de la última, la número 1 en el esquema, que tiene un pequeño saliente interno para facilitar el apoyo. Al enroscar la pieza número 2 sobre la 1, los dos aros metálicos (piezas 3 y 4) presionan una de las juntas tóricas. A su vez la otra junta tórica es presionada entre las piezas 4 y 1. Estas juntas consiguen presionar las paredes externas del tubo, creando una unión estanca. La ventaja de este sistema radica en su simplicidad y en la facilidad del conjunto para desmontar el tubo cuando sea necesario. La estanqueidad se conserva incluso a altas temperaturas.

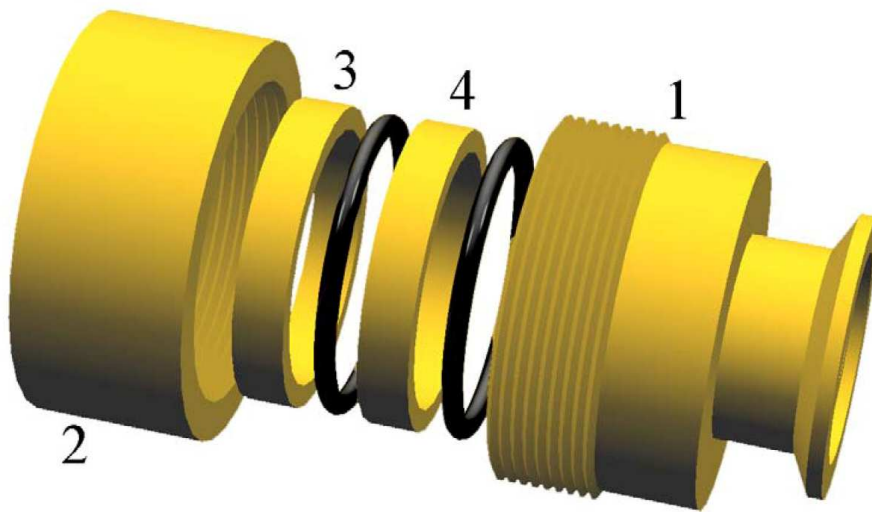


Fig. 4.16 Sistema de unión cuarzo-metal. El tubo de cuarzo interior del horno se introduce por todas las piezas de izquierda a derecha, hasta quedar apoyado en el interior de la número 1. Al enroscar, las juntas tóricas sujetan el tubo y sellan el vacío.

### 4.4.3 El sistema eléctrico.

La señal piroeléctrica, una vez amplificada por el *lock-in*, es del orden de los picoamperios, lo que la hace muy sensible a todo tipo de ruidos. Para recoger la diferencia de potencial generada entre las caras del detector recubierto, conectamos cada cara, que actúa como electrodo, a un hilo de cobre de 0.125 mm de diámetro utilizando tintura de plata. Esta unión debe garantizar un excelente contacto eléctrico durante toda la medida. Para que esto ocurra aplanamos las puntas de los cables de cobre, los colocamos en contacto directo sobre el recubrimiento y aplicamos la tintura por encima (Fig. 4.17). Como las tinturas tienen unos procesos de curado de varias horas, ponemos encima de la tintura unas pequeñas láminas de cobre y presionamos durante el tiempo de curado, con el fin de que el contacto directo entre los cables y los electrodos no se pierda en el proceso. Todo el curado de las tinturas se debe hacer en atmósfera oxidante, para conseguir optimizar sus propiedades conductoras. Los cables de cobre no están recubiertos, ya que los recubrimientos se funden al subir la temperatura y dejan a los cables desprotegidos, además de que contaminan el interior del tubo. Para mantener los cables aislados, los insertamos en una vaina de alúmina. La vaina atraviesa el bloque de cobre y llega hasta unos 8 cm de la parte posterior de dicho bloque, donde la temperatura no es tan elevada. Allí, mediante unas conexiones metálicas insertadas en un aro de teflón, unimos los cables de cobre a otros cables más gruesos recubiertos con una capa plástica. Estos cables llegan hasta la tapa del vástago, donde los conectamos a un pasamuros tipo NPT, apropiado para sistemas donde se debe hacer vacío.

De las conexiones externas de este pasamuros conectamos el cable de micrófono coaxial que lleva la señal hasta el *lock-in*.

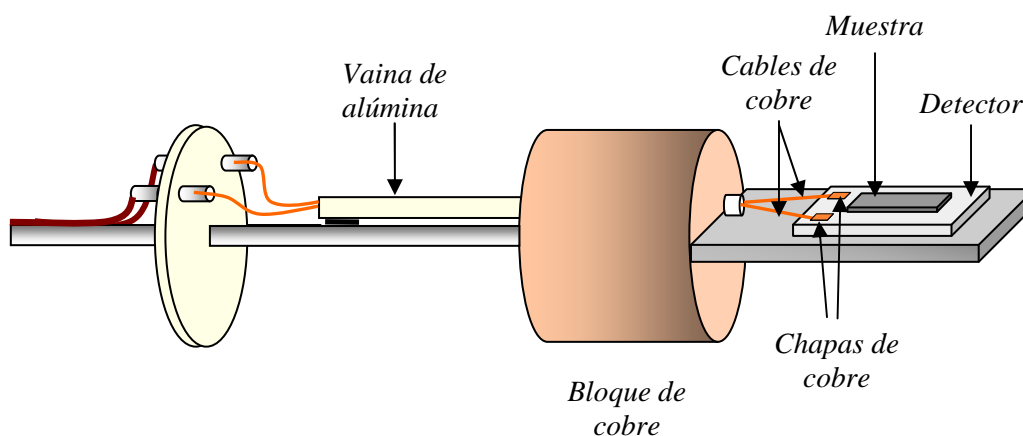


Fig. 4.17 Detalle de la cabeza del vástago sobre el que se monta la muestra.

Otra variación introducida en las conexiones la encontramos en la situación de los electrodos del detector. Al realizar el montaje en horizontal, es más conveniente sacar los dos electrodos de la capa superior del detector. De esta forma evitamos poner una de las conexiones en la cara inferior, ya que el peso del cable y de la tinta favorecen el despegue (Fig. 4.18).

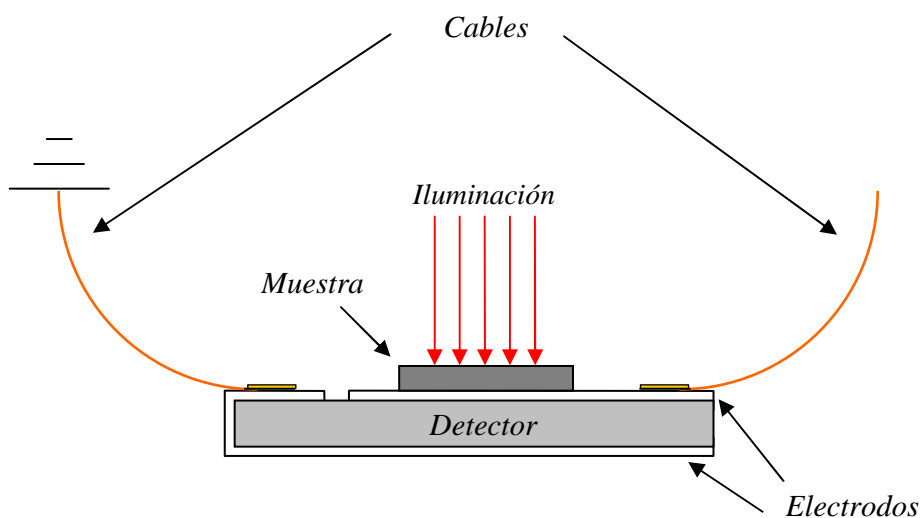


Fig. 4.18 Esquema de las conexiones de los cables sobre los electrodos del detector.

Hemos utilizado varias tinturas de plata para realizar las conexiones entre los electrodos y los cables (Tabla 4.1). Pese a que la tinta de Aremco garantiza una temperatura máxima de uso de 927 °C, la realidad es que perdemos el contacto eléctrico a una temperatura muy inferior.

<b>Fabricante</b>	Aremco	Cotronics Corporation
<b>Producto</b>	Pyro-Duct 597A	"Ultra Temp" Conductive Epoxy 124
<b>Resistividad (<math>\Omega\cdot\text{cm}</math>)</b>	0,002	0,002
<b>Temperatura máxima de uso (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	927	343

Tabla 4.1 Propiedades de las tinturas de plata más utilizadas para alta temperatura.

En cuanto a la conexión del vástago con el *lock-in*, tenemos en cuenta todas las consideraciones ya hechas con el criostato de baja temperatura para evitar efectos de antena y elegimos de nuevo un cable de micrófono de dos hilos coaxial. La calidad de todas las conexiones y soldaduras resulta crítica a la hora de obtener medidas limpias, por lo que intentamos optimizarlas al máximo.

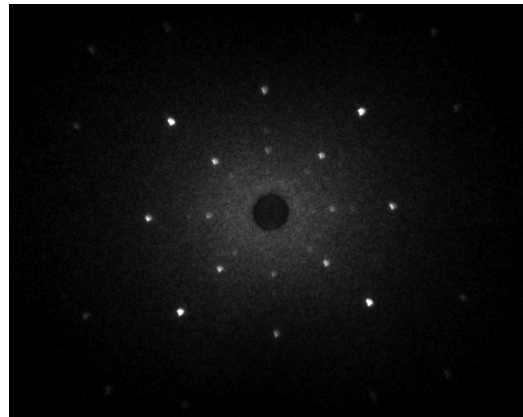
## 4.5. Optimización de las medidas en función de la temperatura.

Una vez que tenemos el sistema preparado para medir, hay varios factores que influyen en la calidad de las medidas realizadas en función de la temperatura. El comportamiento de las propiedades térmicas más interesante para nosotros es el que encontramos en las regiones de temperatura en las que el material sufre una transición de fase. Para que dicho comportamiento quede bien definido, necesitamos optimizar varios factores como el ritmo al que se hace la medida, el rango de temperatura elegido o la cantidad de energía que excita la muestra. De esta manera, podremos comparar nuestros resultados experimentales con modelos teóricos ya existentes. Veremos a continuación cómo influyen estos factores en las medidas y cómo podemos minimizar sus efectos.

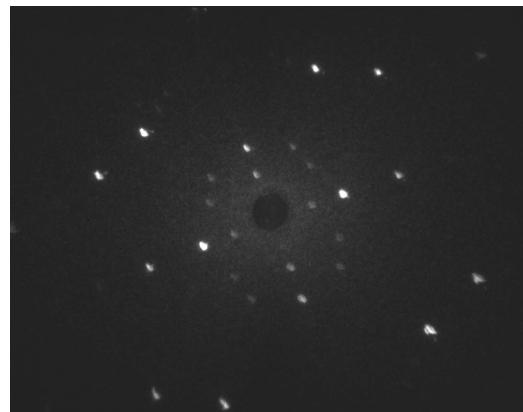
### 4.5.1 Influencia de la calidad de las muestras.

La definición de las propiedades térmicas en torno a las transiciones de fase en las medidas es mejor cuanto mejor sea la calidad de la muestra medida. Por calidad nos referimos a muestras monocristalinas de una gran pureza, sin dopajes y con pocos defectos puntuales. La estequiometría de la muestra también influye en la calidad de las medidas: las muestras con fórmulas estequiométricas más complicadas generan una menor definición en las singularidades de las propiedades térmicas que aquellas que tienen fórmulas más simples, aun siendo ambas muestras monocristalinas de gran pureza, ya que producen un mayor *rounding* en el entorno de la temperatura de transición. Este *rounding* es inherente a las muestras y no a nuestra técnica.

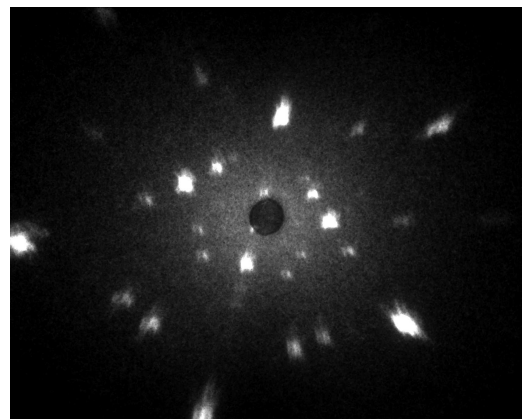
Un ejemplo de lo que estamos hablando lo encontramos en el caso del CoO. Hemos medido con la técnica PPE tres muestras de monocristales de CoO, de espesores similares, crecidos en diferentes laboratorios. Para verificar la calidad cristalográfica de las muestras hemos realizado medidas de difracción de neutrones en el Instituto Laue-Langevin de Grenoble (Francia), obteniendo los diagramas de Laue que aparecen en la figura (4.19). Se aprecia claramente una mayor calidad cristalográfica en la muestra 1, que en la 2, y a su vez esta es mejor que la 3.



Muestra 1.



Muestra 2.



Muestra 3.

Fig. 4.19. Diagramas de Laue de las tres muestras medidas de CoO.

El pico que aparece en el calor específico alrededor de la transición es más estrecho y afilado en las muestras con mejor calidad cristalográfica, como pudimos comprobar tras realizar medidas de las tres muestras de CoO (Fig. 4.20). La muestra 1, de mejor calidad cristalográfica según su diagrama de Laue, presenta un pico más estrecho y afilado que las otras dos y por lo tanto es la más fiable para realizar un estudio sobre las propiedades térmicas en el entorno de la transición de fase.

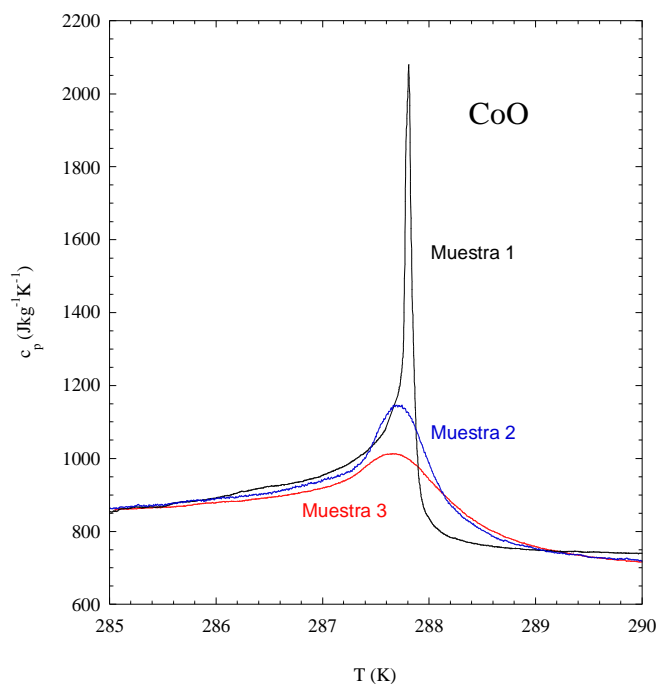


Fig. 4.20. Calor específico de las tres muestras de CoO analizadas. En negro los datos experimentales obtenidos de la muestra 1, en azul los de la muestra 2 y en rojo los de la 3. El calor específico más picudo y estrecho coincide con la muestra 1, que es la mejor desde el punto de vista cristalográfico.

### 4.5.2. Influencia del ritmo de calentamiento.

El ritmo es la velocidad a la que varía la temperatura durante las medidas. Es un factor importante a la hora de obtener una buena definición de las propiedades térmicas cerca de las transiciones de fase. Si la medida se realiza bajando (subiendo) demasiado rápido la temperatura, la muestra no tiene tiempo suficiente para enfriarse (calentarse), con lo que encontraremos un desplazamiento hacia la izquierda (derecha) en la temperatura de transición. Además, si el ritmo es demasiado rápido, los picos obtenidos son poco afilados, ya que la muestra pasa rápidamente por la transición y el sistema no tiene tiempo de recoger los valores con precisión. Esto nos animaría a hacer siempre las medidas al menor ritmo posible, pero la estabilidad del controlador de temperatura nos impide realizar medidas por debajo de los 10  $mK/min$ . En la figura (4.21) vemos dos rampas medidas realizadas bajando la temperatura sobre una misma muestra de  $KMnF_3$  en el entorno de su transición

de fase de primer orden, con una frecuencia de modulación de 1 Hz, y con ritmos de 30 y 40 mK/min. En la gráfica se aprecia una mejor definición del pico en la medida más lenta, lo que siempre indica una mejor medida, pese a que ambos ritmos son bastante lentos.

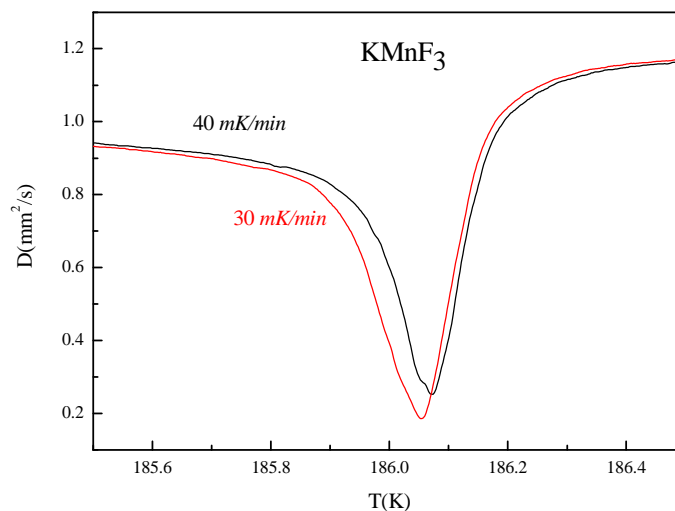


Fig. 4.21. Medidas realizadas bajando la temperatura a una muestra de  $\text{KMnF}_3$ , con una frecuencia de modulación de 1 Hz y con ritmos de 40 mK/min (negra) y 30 mK/min (roja).

### 4.5.3. Diferencias en las medidas realizadas en rampas de subida y bajada de temperatura.

Al realizar medidas PPE alrededor de una transición de fase, podemos elegir entre realizar una rampa desde la fase que se encuentra a menor temperatura e ir subiendo o empezar en la fase de mayor temperatura e ir bajando. En las transiciones de primer orden encontramos que las temperaturas de transición al realizar las medidas en subida o bajada no coinciden. Si reducimos el ritmo cada vez más, las temperaturas de transición se van aproximando, hasta que llegamos a un punto en el que no se pueden acercar más: esto es debido a la histéresis presente en este tipo de transiciones. Por su parte, en las transiciones de segundo orden las temperaturas de transición de subida y bajada se van acercando al reducir el ritmo hasta acabar coincidiendo. A veces, si ya no podemos reducir más el ritmo, las temperaturas no acaban de coincidir, lo que no implica una histéresis, sino una limitación en nuestra técnica debido al límite en el ritmo al que podemos realizar las medidas.

En la figura (4.22) vemos las rampas realizadas sobre una muestra de  $\text{KMnF}_3$  en el entorno de una de sus transiciones estructurales, con una  $f=1$  Hz y con un ritmo de 10 mK/min. La medida realizada bajando la temperatura tiene el pico mejor definido que la realizada en subida.

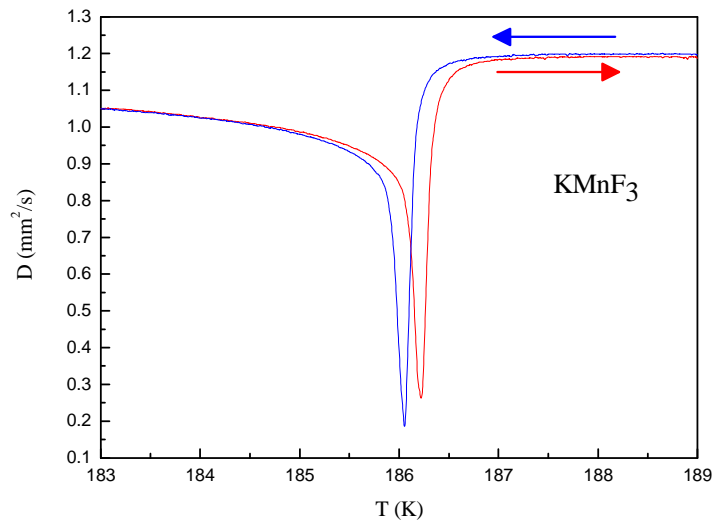


Fig. 4.22 Medida PPE sobre una muestra de  $\text{KMnF}_3$  en el entorno de una de sus transiciones estructurales, a una frecuencia  $f=1 \text{ Hz}$ , realizada en bajada (azul) y subida (roja), realizadas con el mismo ritmo.

#### 4.5.4. Influencia del desenfoque del láser.

Ya hemos comentado que la potencia del láser que utilizamos debe ser pequeña para poder realizar medidas PPE. Además, no toda la potencia del láser llega a la muestra, ya que antes atraviesa las ventanas del criostato y pierde algo de energía. Pero también se puede mejorar la definición de las propiedades térmicas del material desenfocando el láser y haciendo que llegue a la muestra con un *spot* más amplio, lo que hace que la energía se deposite sobre una superficie mayor y por lo tanto que el gradiente de temperatura que se genera en el material sea menor. En las figuras (4.23) y (4.24) vemos dos casos en los que al desenfocar hemos obtenido una mejor definición de la zona de la transición en la medida PPE. La figura (4.23) corresponde a unas medidas sobre una muestra de  $\text{C}_{60}$ , hechas con una frecuencia de iluminación de  $1.4 \text{ Hz}$ . La línea negra corresponde a una medida hecha sin desenfocar, la roja a una medida hecha desenfocando el láser y la azul a una aún más desenfocada. Vemos cómo un mínimo desenfoque del láser contribuye a que el pico que aparece en la difusividad térmica en la zona de la transición de fase sea mucho más estrecho y apuntado. En la figura (4.24) hemos realizado el mismo proceso para unas medidas realizadas sobre una muestra de  $\text{KFeF}_4$  con una frecuencia de iluminación de  $2 \text{ Hz}$ . De nuevo la línea negra corresponde con una medida hecha sin desenfocar, mientras que la línea roja corresponde a una medida hecha con el láser desenfocado. En ambos casos vemos un corrimiento hacia la derecha de la temperatura de transición en las medidas realizadas con el láser desenfocado.



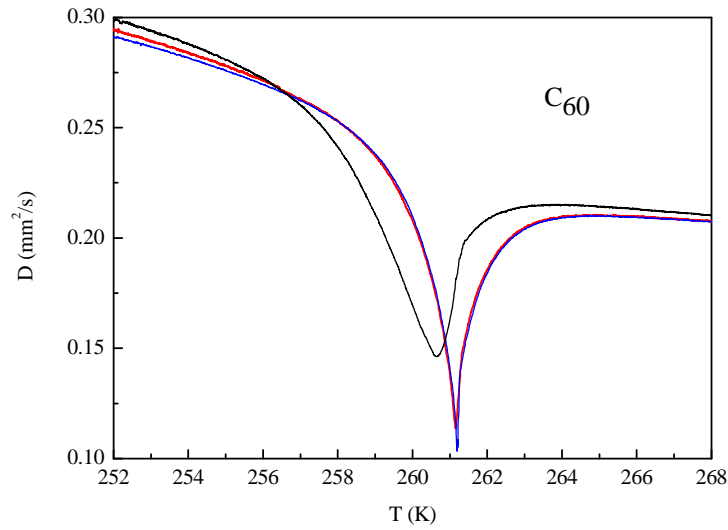


Fig. 4.23. Medidas realizadas a una muestra de  $C_{60}$  con una frecuencia de modulación del láser de  $1.4\text{ Hz}$ . La línea negra corresponde a una medida realizada sin desenfocar el láser, la línea roja a una en la que el láser ha sido desenfocado un poco y la línea azul a una en la que el láser ha sido aún más desenfocado.

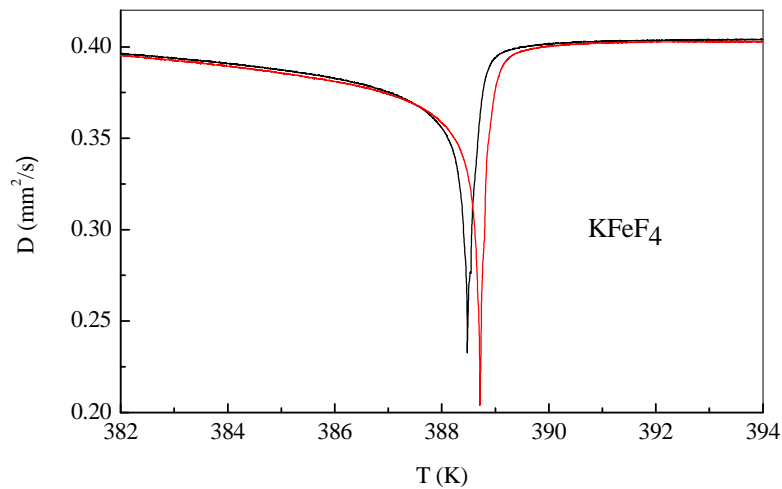


Fig. 4.24. Medidas realizadas sobre una muestra de  $KFeF_4$ , con una frecuencia de modulación del láser de  $2\text{ Hz}$ . La línea negra corresponde a una medida hecha sin desenfocar el láser, mientras que la línea roja corresponde a una medida en la que el láser ha sido desenfocado.

Queda claro que el desenfoco contribuye a una mejor definición de las propiedades térmicas del material en la zona de la transición. Este efecto es especialmente importante en transiciones de fase de primer orden, que son más bruscas en su evolución con la temperatura, lo que las hace más sensibles a este efecto.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones mostradas en estos últimos apartados, estamos en condiciones de medir las propiedades térmicas de sólidos y de definir su comportamiento crítico, es decir, la forma que adoptan al sufrir el material una transición de fase, en un amplio rango de temperaturas y con una gran precisión y definición. Cada material recibido en el laboratorio sufre un largo proceso de medidas en el que vamos optimizando diferentes factores hasta poder conseguir la máxima información que nos permita ese material. Una vez realizadas las medidas, procedemos a su comparación con diversos modelos teóricos para poder obtener e interpretar el carácter de sus transiciones de fase, tal y como veremos en el capítulo siguiente.

## **Capítulo 5**

# **Estudio del comportamiento crítico de las propiedades térmicas de sólidos mediante la calorimetría fotopiroeléctrica.**

En los capítulos anteriores hemos analizado los aspectos teóricos y prácticos desarrollados para optimizar las posibilidades de la técnica PPE. A continuación veremos varios de los resultados obtenidos mediante esta técnica junto con las interpretaciones físicas en el marco de las teorías de los parámetros críticos.

Como ya hemos comentado anteriormente, nuestro trabajo se centra en el estudio de las propiedades térmicas de sólidos especialmente en rangos de temperatura donde el material experimenta una transición de fase. Por eso comenzaremos el capítulo con una breve introducción sobre las transiciones de fase, lo que nos permitirá situarnos en el marco teórico utilizado más adelante para interpretar los resultados obtenidos en diversos materiales.

### **5.1. Breve introducción a las transiciones de fase.**

Una transición de fase es la transformación que sufre un sistema termodinámico al evolucionar de una fase a otra. La característica principal de una transición de fase es el cambio abrupto en una o más propiedades físicas en un punto determinado, al producirse un pequeño cambio en una variable

termodinámica como la temperatura, la presión, el campo magnético, la concentración u otras propiedades físicas. En este trabajo nos vamos a centrar en las transiciones de fase en función de la temperatura. En cualquier transición de fase hay un parámetro (en algunos casos puede haber varios) que cambia bruscamente al producirse la transición: es el llamado parámetro de orden. Dicho parámetro es normalmente nulo en una de las fases y no nulo en la otra. Por ejemplo, en la transición líquido-gas, el parámetro de orden es la diferencia entre las densidades de las fases. En la transición ferromagnética, el parámetro de orden es la magnetización. En la figura (5.1) presentamos los diagramas de fase de la transición líquido-gas y de la transición ferromagnética-paramagnética. La transición líquido gas (Fig. 5.1.a) la representamos en función de la presión y la temperatura. La curva representada es la curva de coexistencia de fases, que acaba en un punto crítico. En la representación del sistema en función de la presión y el volumen podemos ver las isothermas del sistema. La figura (5.1.b) muestra los diagramas de fase de la transición ferromagnética. En el plano H-T podemos ver cómo aparece una magnetización (indicada por las flechas) al aplicar un campo magnético al material siempre que éste se encuentre a una temperatura inferior a la temperatura crítica. Si superamos dicha temperatura, el sistema se presenta en fase paramagnética, donde no hay magnetización neta. En el plano m-H hemos representado isothermas del sistema correspondientes a temperaturas superiores e inferiores a la temperatura crítica. La isoterma correspondiente a la temperatura crítica presenta de nuevo un punto de inflexión, esta vez en  $m=H=0$ .

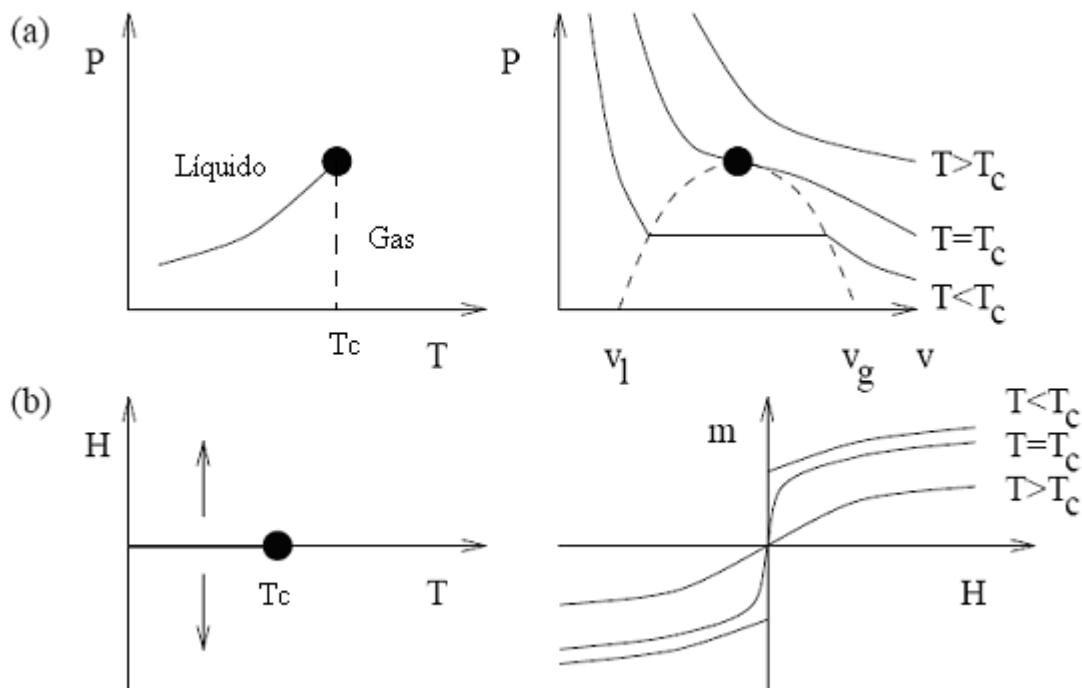


Fig. 5.1. Diagramas de fase de (a) la transición líquido-gas, y (b) una transición ferromagnética. En cada caso los diagramas de fase están representados en planos diferentes.

Partiendo de la mecánica estadística podemos entender un poco más la naturaleza de las transiciones de fase. Toda la información estadística de un sistema está recogida en la función de partición, dada por (Stanley H.E., 1971, Goldenfeld N., 1992, Yeomans J.M., 1992):

$$Z = \sum_{\mu} e^{-H(\mu)/K_B T}, \quad (5.1)$$

donde  $\mu$  representa cada uno de los microestados posibles del sistema,  $H$  es el hamiltoniano del sistema y  $K_B \approx 1.3806503 \times 10^{-23}$  J/K es la constante de Boltzmann. Boltzmann demostró que la energía libre de Helmholtz,  $F$ , se relaciona con la función de partición mediante:

$$F = K_B T \ln Z. \quad (5.2)$$

Esto implica que si calculamos la energía libre, podemos calcular todas las propiedades termodinámicas deseadas a través de sus derivadas parciales. Por ejemplo, en un sistema magnético en el que la energía libre se puede escribir como  $dF = -SdT - MdB$ , donde  $S$  es la entropía del sistema y  $B$  el campo magnético, podemos encontrar dos relaciones importantes a la hora de trabajar con transiciones de fase:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T \quad \text{y} \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V. \quad (5.3)$$

En la práctica, sólo se cuenta con expresiones de la energía libre de unos pocos sistemas y para otros muchos es casi imposible calcularla.

En una transición de fase el sistema sufre un cambio cualitativo y varía bruscamente como función de alguna variable física, como por ejemplo la temperatura. Esto implica que la energía libre no tiene expresión analítica en función de la temperatura. Este concepto es de fundamental importancia en las transiciones de fase. Una función no analítica es aquella en la que algunas derivadas están indefinidas en algún punto, es decir, presentan singularidades. Las transiciones de fase son puntos o grupos de puntos en el espacio de variables como la temperatura, presión, campo magnético u otros que son singularidades de la energía libre. En el punto en que un sistema presenta una transición de fase, la energía libre, y por lo tanto el comportamiento del sistema termodinámico, es singular.

La existencia de singularidades en  $F$  aparece por las interacciones de un número extremadamente grande de partículas en el sistema, es decir, es consecuencia de un número infinito de grados de libertad, lo que es conocido como límite termodinámico, por debajo del cual un sistema no puede presentar transiciones de fase. Esto implica que existe un número mínimo de elementos que debe tener un sistema para presentar una transición de fase.

Las singularidades que podemos encontrar en la energía libre de Helmholtz (Fig. 5.2), pueden ser discontinuidades en alguna de sus primeras derivadas, como en  $\partial F/\partial T$ , o en derivadas de orden superior, como  $\partial^2 F/\partial T^2$ ,  $\partial^3 F/\partial T^3$ ... Estos dos casos definen, respectivamente, las transiciones de fase de primer orden y las continuas (también llamadas de segundo orden), según la clasificación moderna de las transiciones de fase.

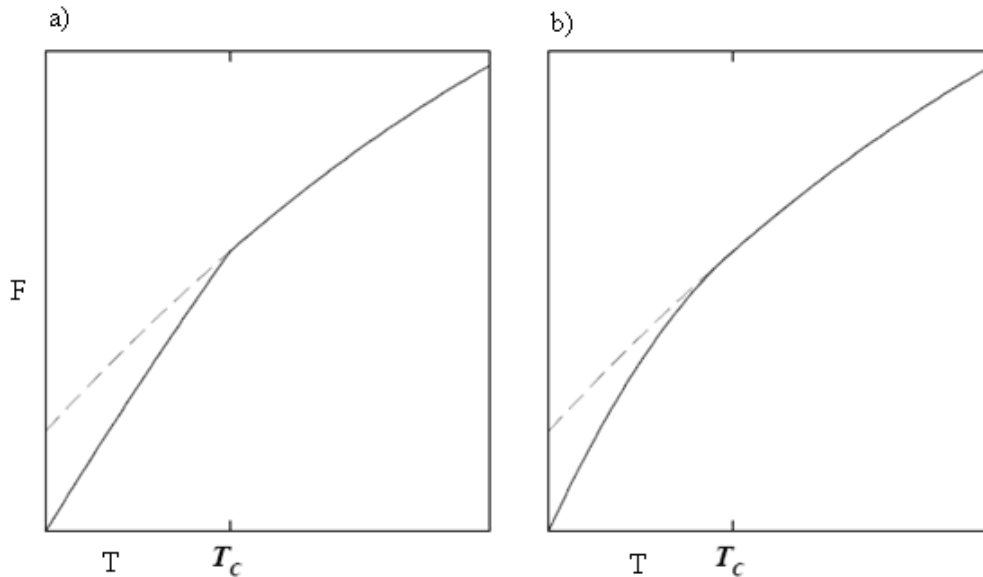


Fig. 5.2. Discontinuidad en la energía libre  $F$  en función de la temperatura de a) una transición de fase de primer orden y b) una transición de fase continua o de segundo orden. La línea discontinua representa el comportamiento que tendría la energía libre en el caso en que no hubiera transición de fase en  $T=T_c$ .

La primera clasificación de las transiciones de fase la hizo Ehrenfest, que agrupó las transiciones en función del tipo de discontinuidad, pero su método es poco exacto ya que no tiene en cuenta el caso en el que la derivada de la energía libre diverja, como sucede por ejemplo en aquellas transiciones ferromagnéticas en las que el calor específico diverge a infinito.

En una transición de fase de primer orden podemos encontrar un salto en la entropía y, por lo tanto, la presencia de calor latente durante la transición (Yeomans J.M., 1992). Es decir, el sistema absorbe o desprende una cantidad fija de energía durante dicho proceso.

Para caracterizar las transiciones de fase de segundo orden es importante conocer el comportamiento singular que presentan algunas de sus propiedades. Lo haremos a partir del estudio de sus exponentes críticos, cuya definición veremos a continuación. Comenzamos definiendo la temperatura reducida  $t$ , como la desviación de la temperatura respecto a la temperatura crítica  $T_c$ , es decir:

$$t = (T - T_c) / T_c. \quad (5.4)$$

El exponente crítico  $\lambda$ , asociado a una función cualquiera que dependa de la temperatura,  $G(t)$ , se expresa como:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln|G(t)|}{\ln|t|}, \quad (5.5)$$

asumiendo que dicho límite existe. Por lo que se puede escribir:

$$G(t) \sim |t|^\lambda. \quad (5.6)$$

Es decir, este término representa el comportamiento asintótico de la función  $G(t)$  cuando  $t \rightarrow 0$ .

En realidad, un potencial termodinámico no presenta un comportamiento tan simple como el representado en la ecuación (5.6) sino que hay términos de corrección se deben tener en cuenta. Un comportamiento más general del potencial termodinámico viene expresado mediante (Yeomans J.M., 1992):

$$G(t) = A|t|^\lambda (1 + bt^{\lambda_1} + \dots) \text{ con } \lambda_1 > 0, \quad (5.7)$$

donde  $A$  y  $b$  son parámetros dependientes del sistema.

En la tabla (5.1) podemos ver la colección de los exponentes críticos más utilizados de un sistema magnético. Los exponentes críticos son más interesantes a la hora de dar información que la temperatura crítica debido a que, mientras que la  $T_C$  depende sensiblemente de los detalles de las interacciones atómicas, los exponentes críticos dependen sólo de unos pocos parámetros fundamentales. Por ejemplo, en modelos con interacciones de corto alcance, los parámetros críticos dependen sólo de la dimensionalidad del espacio,  $d$ , y de la simetría del parámetro de orden.

Calor específico	$C \sim  t ^{-\alpha}$
Magnetización	$M \sim (-t)^\beta$
Susceptibilidad isoterma	$\chi_T \sim  t ^{-\gamma}$
Longitud de correlación	$\xi \sim  t ^{-\nu}$

Tabla 5.1. Definiciones de los exponentes críticos más utilizados en un sistema magnético.

Los sistemas que comparten los mismos valores de los exponentes críticos pertenecen a la misma clase de universalidad. En la tabla (5.2) podemos ver los valores que toman los exponentes críticos de algunas clases de universalidad así como ejemplos de sistemas que pertenecen a ellas. En estas tablas hemos asumido que los exponentes críticos de una variable termodinámica determinada son los mismos cuando  $T \rightarrow T_C$ , tanto por encima de  $T_C$  como por debajo de esta temperatura, aunque

esto no se ha demostrado con generalidad hasta la llegada de la teoría de grupo de renormalización, de la que hablaremos más adelante.

La utilidad del concepto de clase de universalidad radica en que, en general, sus miembros tienen tres cosas en común: el grupo de simetría del hamiltoniano, la dimensión y si hay o no interacciones de corto alcance (*Goldenfeld N., 1992*). Es decir, los exponentes críticos sólo dependen de aquellas propiedades que permanecen invariantes ante una transformación de escala.

Para describir completamente la evolución en temperatura de una magnitud física en el entorno de una transición de fase, debemos introducir términos adicionales a la expresión (5.7), de forma que incluyamos el comportamiento regular o de fondo de dicha magnitud. La expresión general que utilizaremos en el caso del calor específico es:

$$c_p = B + Ct + A^\pm |t|^{-\alpha} \left(1 + E^\pm |t|^{0.5}\right), \quad (5.8)$$

Los superíndices + y - representan la función en  $T > T_C$  y  $T < T_C$  respectivamente. El término lineal de la expresión (5.8) representa la contribución regular o de fondo del calor específico y el último sumando es la contribución anómala al calor específico debido a la presencia de la transición de fase. Por su parte, el factor entre paréntesis es la corrección de escala deducido de diversos experimentos y teorías (*Aharony A. y Fisher M.E., 1983, Le Guillou J.C. y Zinn-Justin J., 1980*). En el caso en que la conductividad térmica no presente anomalías en la zona de la temperatura de transición, el comportamiento de  $c$  y  $1/D$  viene descrito por la misma función en cuanto a exponentes críticos se refiere, debido a la relación (2.30), y por lo tanto utilizaremos la siguiente expresión:

$$1/D = G + Ht + F^\pm |t|^{-\alpha} \left(1 + I^\pm |t|^{0.5}\right), \quad (5.9)$$

en la que los parámetros tienen un significado análogo a los del calor específico.

Por su parte, la difusividad térmica tiene un comportamiento similar al del calor específico en el sentido de que se puede expresar como suma de un término regular y uno singular que incluye un término de corrección de escala (*Marinelli M. et al., 1994, Marinelli M. et al., 1996*):

$$D = V + Wt + U^\pm |t|^{-b} \left(1 + F^\pm |t|^{0.5}\right). \quad (5.10)$$

En esta expresión de nuevo los parámetros tienen un significado similar al descrito en el caso del calor específico.

Un sistema físico que pertenezca a una clase de universalidad determinada tendrá el exponente crítico correspondiente a dicha clase, pero además los cocientes entre las amplitudes de ambas ramas ( $A^+/A^-$  en el caso del calor específico y  $U^+/U^-$  en el caso de la difusividad térmica) también son característicos de las clases de universalidad, por lo que nos servirán para confirmar la pertenencia del sistema a la clase de universalidad correspondiente.



Clase de universalidad	Simetría del parámetro de orden	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	$\delta$	$\nu$	H	Ejemplo
<b>Ising 2D</b>	escalar, 2 componentes	0	1/8 (0.125)	7/4 (1.75)	15	1	1/4	Adsorción de una monocapa, H sobre Fe
<b>Ising 3D</b>	Escalar, 2 componentes	0.11	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04	Separación de fases, orden-desorden, magnéticas uniaxiales
<b>X-Y 3D</b>	Vector 2D	0.01	0.34	1.30	4.8	0.66	0.04	Superfluidos, superconductores
<b>Heisenberg 3D</b>	Vector 3D	-0.11	0.36	1.39	4.8	0.71	0.04	Magnéticos isotropos
<b>Campo medio</b>	Escalar	0	1/2	1	3	1/2	0	Ferroeléctricos

Tabla. 5.2 Exponentes críticos de las clases de universalidad más comunes y algunos ejemplos de sistemas que pertenecen a ellas.

La teoría del estudio de los fenómenos críticos tiene una larga historia. En el siglo XIX Andrews (*Andrews T., 1869*) descubrió un punto peculiar en el plano P-T del dióxido de carbono, en el que las propiedades del vapor y del líquido son indistinguibles y el sistema presenta una opalescencia crítica. Fue la primera observación de un punto crítico. Treinta años después, Pierre Curie (*Curie P., 1895*) descubrió la transición ferromagnética del hierro y encontró similitudes entre las transiciones del dióxido de carbono y el hierro. Sin embargo, todavía no había una teoría cuantitativa para describir estos fenómenos. Landau fue el primero (*Landau L. D., 1937 a, b c y d*) en proponer una explicación unificada para explicar las transiciones de fase de segundo orden. Su modelo, que veremos a continuación, corresponde con una aproximación de campo medio y proporciona una buena explicación cualitativa de las transiciones en fluidos y en sistemas magnéticos. La solución dada por Onsager (*Onsager L., 1944 y 1949*) del modelo 2-D Ising (*Ising E., 1925*) y los resultados de Guggenheim de la curva de coexistencia de fluidos simples (*Guggenheim E. A., 1945*) mostraron que el modelo de Landau no es cuantitativamente correcto. En los años sesenta del siglo XX, Fisher (*Fisher M.E., 1966*) introdujo la notación moderna de las transiciones de fase. A partir de ahí se dedujeron varias relaciones de escala que relacionan entre sí diferentes exponentes críticos. (*Essam J.W. y Fisher M.E., 1963, Widom B.J., 1964*), e incluso se propuso (*Domb C. y Hunter D.L., 1965, Patashinskii A.Z. y Pokrovskii V.L., 1964*) una relación de escala para la ecuación de estado. Sin embargo, el gran avance en el estudio de la naturaleza de las transiciones de fase llegó cuando se consideraron las relaciones de escala en el marco de la teoría de grupo de renormalización (*Wilson K.G., 1971, a y b, Wilson K.G. y Fisher M.E., 1972*). Con esta nueva teoría fue posible explicar el comportamiento crítico de muchos sistemas y se encontró una explicación, por ejemplo, a por qué los fluidos y los sistemas antiferromagnéticos uniaxiales tienen un comportamiento cuantitativo idéntico en el entorno del punto crítico.

### 5.1.1. Teoría de Landau para las transiciones de fase de segundo orden.

La idea principal de una teoría de campo medio consiste en reemplazar las interacciones que ocurren en un sistema por una interacción efectiva media. Esto reduce el problema de n-cuerpos a un problema de 1-cuerpo efectivo. La teoría de Landau fue introducida por Lev Davidovich Landau (*Landau L.D., 1937, a,b,c,d y 1965*) en un intento de formular un tratamiento general para las transiciones de fase de segundo orden.

Landau asumió que la energía libre puede ser expresada como una expansión en series de potencias del parámetro de orden. En dicha expansión sólo aparecen los términos compatibles con la simetría del sistema. Por ejemplo, en el caso de un material ferromagnético en ausencia de un campo magnético externo aplicado, la energía libre se puede escribir como:

$$F = F_0 + a_2 m^2 + a_4 m^4 + \dots, \quad (5.11)$$

ya que sólo los términos pares son invariantes al revertir el signo a la magnetización  $m$  (*Yeomans J.M., 1992*).

La teoría de Landau no es una teoría general para las transiciones de fase de segundo orden ya que falla en algunos aspectos básicos, como el suponer que se puede representar la energía libre como una serie de potencias. Pese a ello, este modelo describe muy bien sistemas como los ferroeléctricos, superconductores y cristales líquidos en los que el calor específico no diverge en la temperatura de transición (*Stanley H.E., 1971*).

En el caso de los materiales ferroeléctricos, el parámetro de orden es la polarización  $P$  y la energía libre se puede expresar como función de las componentes de la polarización, la tensión y la temperatura, lo que suman un total de diez variables. Si el ferroeléctrico es uniaxial (con lo que la polarización tiene una sola componente) e ignoramos por el momento las tensiones, la energía libre se puede expresar como (*Littlewood P.B., 2002*):

$$F = \frac{1}{2} a P^2 + \frac{1}{4} b P^4 + \frac{1}{6} c P^6 + \dots, \quad (5.12)$$

donde los coeficientes  $a, b, c \dots$  dependen de la temperatura. Hay casos donde es necesario tener en cuenta más términos que incluyan interacciones entre diferentes parámetros, por ejemplo para describir los materiales ferroeléctricos que son en general muy sensibles a las tensiones elásticas, debemos añadir términos en la energía libre que representen acoplamientos entre la polarización y el tensor deformación, entre el tensor deformación y la matriz elástica, etc...para obtener una buena descripción del sistema

Además, la teoría de Landau no tiene en cuenta los casos en que hay fluctuaciones en el parámetro de orden en la región de la transición de fase del material. Cuando nos acercamos a la

temperatura de transición, la presencia de dichas fluctuaciones hace que la teoría de Landau sea insuficiente para describir la transición de fase. En los últimos años se han estudiado diversas formas de introducir términos fenomenológicos para ampliar el rango de materiales que se puedan describir mediante una expresión adecuada de su energía libre. Sin embargo, el gran avance en la comprensión de las transiciones de fase lo ha proporcionado la teoría de grupo de renormalización que sí tiene en cuenta los casos en los que hay fluctuaciones en el parámetro de orden. Esta teoría es hoy en día la herramienta principal en el estudio teórico de las transiciones de fase.

### **5.1.2. Algunos modelos para describir transiciones de fase magnéticas.**

Para modelizar un sistema físico se puede intentar incluir todas las interacciones de n-cuerpos de la forma más realista posible y obtener una predicción cuantitativa resolviendo la ecuación de Schrödinger numéricamente o se puede tratar de partir del modelo más sencillo posible y buscar una solución analítica o un resultado numérico preciso. La idea en este segundo caso es estudiar un tipo de comportamiento general de una clase de sistemas y obtener información sobre sus características.

El término “modelo” se utiliza para referirse a sistemas en los que es posible (quizás sólo en casos especiales) computar la función de partición exactamente, o al menos reducirla a cuadratura (es decir, reducirla a una o a un número finito de integrales en vez de tener un número infinito de ellas).

Vamos a ver a continuación una breve descripción de algunos modelos que han jugado un importante papel en el desarrollo de la teoría de las transiciones de fase. Nos referiremos a modelos en los que está presente una red, de dimensión  $d=1, 2$  ó  $3$ . El parámetro de orden puede ser un escalar (es decir, su valor en cada punto de la red se representa por un escalar) tanto real como complejo, o incluso puede ser un vector o un tensor.

#### **5.1.2.1. Modelo de Ising.**

El modelo de Ising es sin duda el modelo más influyente en la teoría de transiciones de fase. Fue planteado por Lenz (*Lenz W., 1920*) como un modelo simple para describir un sistema ferromagnético, aunque más adelante se utilizó también para describir otros sistemas. El modelo fue resuelto por primera vez por Ising (*Ising E., 1925*) en una dimensión,  $d=1$ . Años después, Onsager (*Onsager L., 1944*) resolvió el modelo en dos dimensiones ( $d=2$ ) en el caso de que no hubiera campo magnético aplicado, resultando que los exponentes críticos de este modelo son bastante diferentes a los predichos por la teoría de Landau. El modelo  $d=2$  con campo magnético externo aplicado ha sido resuelto recientemente (*Zamolodchikov A.B., 1989*). Sin embargo el modelo con  $d=3$  no ha sido aún resuelto exactamente.

El hamiltoniano asociado al modelo de Ising se expresa como:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - H \sum_i s_i, \quad (5.13)$$

donde  $s_i = \pm 1$ , son las dos posiciones que pueden tener los espines en el sistema, el primer sumatorio está extendido a los pares de primeros vecinos  $\langle i,j \rangle$ ,  $J$  es la constante de acoplamiento de intercambio y  $H$  el campo magnético.

El modelo de Ising sirve para dar una descripción simplificada de un material magnético uniaxial, en el que los espines se alinean preferentemente en una dirección específica. El estudio de este modelo predice exactamente el comportamiento crítico de fluidos reales, y, en general, de cualquier sistema que tenga un parámetro de orden escalar e interacciones efectivas de corto alcance.

### 5.1.2.2 Modelo de Heisenberg.

El modelo 3D Heisenberg está caracterizado por un parámetro de orden de 3 componentes, simetría  $O(3)$  e interacciones de corto alcance. El modelo describe un sistema en el que los espines apuntan en cualquier dirección y se representa mediante el siguiente hamiltoniano:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - H \sum_i \vec{s}_i. \quad (5.14)$$

Donde  $J_{ij}$  denota las constantes de acoplamiento de intercambio.

Este modelo describe el comportamiento crítico de materiales magnéticos isotrópicos en el entorno de su temperatura de transición. Es un modelo simplificado para materiales magnéticos ya que desprecia muchas interacciones que están presentes en los materiales reales, por ejemplo las interacciones en materiales con anisotropía cúbica debidas a la estructura de red y a las interacciones dipolares.

### 5.1.2.3 Modelo XY.

El modelo XY comparte el hamiltoniano con el modelo de Heisenberg y está caracterizado por un parámetro de orden de dos componentes e interacciones de corto alcance efectivas con simetrías  $U(1)$ . Se puede considerar como un caso especial del modelo Heisenberg. Entre los sistemas que pertenecen a esta clase, están los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos con anisotropía en un plano.

Estos son los modelos que vamos a utilizar para caracterizar nuestras transiciones de fase a partir de los exponentes críticos que ya hemos mostrado en la tabla (5.2). En los siguientes apartados veremos el estudio realizado sobre las transiciones de fase de diferentes materiales mediante la información que proporcionan sus propiedades térmicas obtenidas con la técnica PPE.

## 5.2 Comportamiento crítico de las propiedades térmicas del $\text{KMnF}_3$ .

### 5.2.1 Introducción.

Como ya hemos comentado anteriormente, los fenómenos críticos asociados a variables estáticas como el calor específico en las transiciones magnéticas han sido estudiados ampliamente en el pasado. Muchos resultados experimentales confirman la hipótesis de universalidad que establece que el comportamiento crítico depende únicamente de la dimensión del sistema ( $d$ ) y del número de grados de libertad del parámetro de orden ( $n$ ). Por ejemplo, los materiales antiferromagnéticos, en lo que sólo son relevantes las interacciones de corto alcance, pueden ser descritos por el modelo 3D Heisenberg si  $d=3$  y  $n=3$  (es decir, si son isótropos), por el modelo XY si  $d=3$  y  $n=2$  y por el modelo Ising si  $d=3$  y  $n=1$  (si son anisótropos uniaxiales). Por el contrario, en el caso de magnitudes dinámicas, como la conductividad térmica y la difusividad térmica, hay muy pocos datos de alta resolución de muestras sólidas. Esto se debe a la dificultad de combinar la necesidad de crear un gradiente térmico para obtener medidas de transporte térmico manteniendo a su vez el gradiente lo más pequeño posible para no destruir la información crítica en el entorno de las transiciones de fase.

Las medidas dinámicas del  $\text{FeF}_2$  (*Marinelli M. et al., 1995*), que es un material antiferromagnético uniaxial, muestran que los exponentes críticos y las relaciones entre las amplitudes de la difusividad térmica y del calor específico de ambas ramas de la transición satisfacen las relaciones  $b=-\alpha=-0.11$  y  $U^+/U^-=A^+/A^-=2.0$  (ver ecuaciones 5.8 y 5.10), que corresponden con las predicciones del llamado modelo C, en el que se conserva la energía (*Pawlak A., 2003, Iskornev I.M. et al., 1980*). Sin embargo la conductividad térmica muestra un poco agudo cerca de la zona de la transición. Por otra parte, de las medidas realizadas del  $\text{RbMnF}_3$ , un conocido material antiferromagnético uniaxial, se han obtenido los resultados  $b=-\alpha=-0.11$  y  $U^+/U^-=A^+/A^-=1.27$  (*Marinelli M. et al., 1996*), los cuales concuerdan con los cálculos obtenidos por Pawlak (*Pawlak A., 2003*).

Como en los materiales antiferromagnéticos tanto uniaxiales como isótropos el exponente crítico de la difusividad térmica es el mismo ( $b=-0.11$ ), el peso de la información sobre si es o no anisótropo recae en el cociente de las amplitudes y en el término regular de la difusividad.

En este trabajo hemos estudiado el comportamiento crítico del  $\text{KMnF}_3$ , que como el  $\text{FeF}_2$  y el  $\text{RbMnF}_3$ , también es antiferromagnético. Nuestro objetivo ha sido estudiar la evolución de las propiedades térmicas cerca de su transición magnética, así como analizar la posible influencia que puede tener sobre ésta la transición estructural que ocurre a la misma temperatura. Hasta ahora, los

trabajos previos que encontramos en la literatura sobre el comportamiento singular del calor específico en el entorno de esta transición dan resultados muy alejados del modelo 3D-Heisenberg (*Iskornev I.M. et al., 1980, Akutsu N. e Ikeda H., 1981*). Además, no hemos encontrado medidas de alta resolución de la difusividad y la conductividad térmica previas a nuestro trabajo.

## 5.2.2 Características de la muestra.

El  $\text{KMnF}_3$  tiene estructura de perovskita a temperatura ambiente y su densidad es de  $3.42 \text{ g/cm}^3$ , pero a diferencia del  $\text{RbMnF}_3$ , presenta varias transiciones de fase estructurales al bajar la temperatura.

Este material presenta tres transiciones de fase estructurales relacionadas con la rotación del octaedro formado por los átomos de flúor a 186.5, 88 y 82 K (*Gibaud A. et al., 1991*). A alta temperatura el  $\text{KMnF}_3$  presenta estructura cúbica y pertenece al grupo espacial  $\text{Pm}3\text{m}$  (Fig. 5.3). Por debajo de 186.5 K su estructura pasa a ser tetragonal, perteneciente al grupo  $\text{I4/mcm}$ , con el eje  $c$  generado en la dirección del eje de rotación del octaedro ( $c/a > 1$ ), es decir, de uno de los ejes (0 0 1) de la fase cúbica. A 88 K, se produce una nueva transición al grupo espacial  $\text{P}_{\text{nma}}$  ortorrómbico, en la cual el octaedro sigue rotado alrededor del eje tetragonal de la fase anterior y además sufre una pequeña rotación alrededor del uno de los ejes tetragonales  $a$ . Por último, por debajo de 82 K, presenta una nueva fase tetragonal en la que el octaedro está rotado en todas las direcciones (0 0 1) de la fase cúbica.

En cuanto a sus propiedades magnéticas, el  $\text{KMnF}_3$  es antiferromagnético por debajo de su temperatura de Néel,  $T_N = 88 \text{ K}$  y sufre otra transformación a 82 K pasando a ser *canted* antiferromagnético (es decir, con los espines alineados en una dirección no paralela a los ejes cristalográficos). Además, hay varios trabajos que hablan de una transición a 91 K, que puede ser de primer orden (*Shirane G. et al., 1970*) o bien de segundo orden (*Hidaka M. et al., 1975*) e incluso hay autores (*Kapusta J. et al., 1999*) que confirman la presencia de una transición de tetragonal a monoclinico  $\text{P2}_1/\text{m}$  a 91 K en vez de la transición a 83 K.

Se han realizado también medidas de la anisotropía uniaxial, es decir, del cociente entre el campo de anisotropía  $H_A$  y el campo de intercambio  $H_E$ , y se han obtenido diferentes resultados:  $H_A/H_E = 4.3 \times 10^{-3}$  (*Pickart S.J. et al., 1966*) y  $H_A/H_E = 5.9 \times 10^{-6}$  (*Saiki K. et al., 1973*). El primer valor indica que el  $\text{KMnF}_3$  es antiferromagnético anisótropo, igual que el  $\text{MnF}_2$ . El segundo valor apunta a que es antiferromagnético isótropo, igual que lo son otros trifluoruros magnéticos como el  $\text{RbMnF}_3$  y el  $\text{KNiF}_3$ .

Las medidas del calor específico realizadas en el entorno de la transición de fase magnética tienen la forma de lambda típica de las transiciones de fase de segundo orden (*Iskornev I.M. et al.,*

1980, Akutsu N. e Ikeda H., 1981; Khlyustov V.G. et al., 1972). Sólo se ha encontrado una singularidad a 95 K, diferente de la magnética, en este último trabajo de Khlyustov.

El análisis del comportamiento crítico del calor específico ha proporcionado unos valores del exponente crítico y de la razón de las amplitudes tales que  $\alpha = -0.16$  y  $A^+/A^- = 1.73$  (Iskornev I.M. et al., 1980) y  $\alpha = -0.19$  y  $A^+/A^- = 1.36$  (Akutsu N. e Ikeda H., 1981). Estos valores apuntan a la clase de universalidad 3D Heisenberg pero al aproximarse a la  $T_N$  se encuentra también un *crossover* hacia la clase de universalidad 3D Ising. Es decir, si realizamos un estudio de la transición de fase no muy cerca de la temperatura de transición, el comportamiento crítico se describe con el modelo 3D Heisenberg, pero si nos acercamos lo suficiente a la temperatura de transición el material pertenece a la clase de universalidad descrita por el modelo 3D Ising.

Las medidas de conductividad térmica realizadas muestran un mínimo ancho cerca de la temperatura de Néel que en un principio se atribuyó al efecto de interacciones magnéticas (Suemune Y. y Ikawa H., 1964, Hirakawa K. et al., 1972). Sin embargo, otros autores (Gustafson J. y Walker C.Y., 1973) han presentado resultados del  $RbMnF_3$ , (que como ya hemos comentado es similar al  $KMnF_3$  pero no tiene transiciones estructurales), en los que no hay anomalías en la conductividad térmica alrededor de  $T_N$ . Como el  $RbCaF_3$  presenta un mínimo similar en la conductividad térmica al encontrado en el  $KMnF_3$ , y sí tiene transiciones estructurales similares a las del  $KMnF_3$  pero no es magnético, se concluyó que este mínimo en la conductividad térmica se debe al aumento del *scattering* fonón-fonón, producido por los modos blandos y no al acoplamiento espín-fonón. (Martin J.J. et al., 1976). Sin embargo, la razón por la que no se ha encontrado previamente la anomalía magnética en las medidas de la conductividad térmica puede ser la falta de resolución en dichas medidas. Por lo tanto, para hacer un estudio concluyente sobre el carácter de la conductividad térmica en las cercanías de la transición de fase magnética hace falta una técnica con una alta resolución como la técnica PPE para aportar la información necesaria sobre su comportamiento crítico.

### 5.2.3 Medidas del $KMnF_3$ mediante la técnica PPE.

Hemos medido con la técnica PPE una muestra monocristalina de  $KMnF_3$  de 523  $\mu m$  de espesor. Esta muestra es transparente para el láser de He-Ne, por lo que la hemos recubierto con una fina capa metálica para hacerla opaca. Hemos realizado varios ciclos de medidas en diferentes rangos de temperatura, llegando de 78 K a 300 K, con el objetivo de encontrar las diferentes transiciones de fase que presenta el material. Las medidas se han realizado a una frecuencia de 8 Hz, ya que así trabajamos dentro de la zona lineal en la que nuestra técnica es válida, al tiempo que se mantiene una buena relación entre la señal y el ruido. En los diferentes ciclos de medidas, hemos encontrado tres anomalías en las propiedades térmicas asociadas con transiciones de fase (Fig. 5.3) a 186.2 K, 86.6 K y 80.5 K.



No hemos encontrado ningún indicio de la posible transición a 91 K. Posteriormente hemos realizado medidas más precisas alrededor de las temperaturas antes mencionadas.

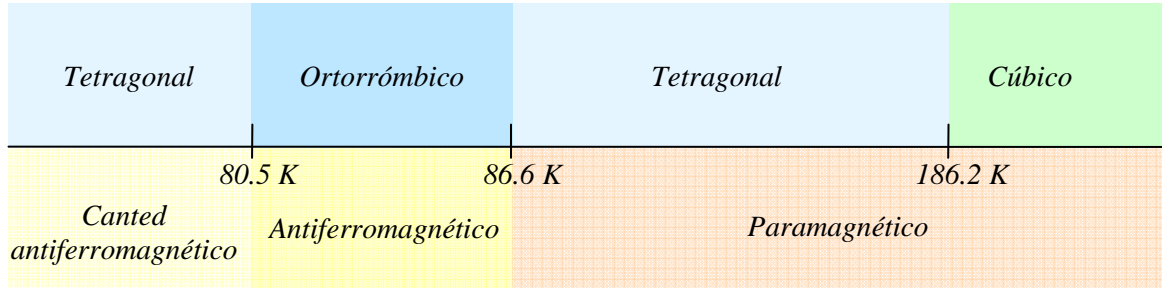


Fig. 5.3. Esquema de las transiciones de fase del  $\text{KMnF}_3$  en función de la temperatura.

La transición a 186.2 K (Fig. 5.4) es de primer orden y su difusividad térmica presenta un mínimo estrecho, picudo y simétrico, característico de este tipo de transiciones. Lo mismo ocurre con el calor específico que presenta un pico con la misma forma. En ambos se puede apreciar una pequeña histéresis de 0.2 K al hacer las medidas, bien subiendo o bajando la temperatura, lo que confirma que la transición es de primer orden. La conductividad térmica por su parte, presenta un pequeño salto en la temperatura de transición.

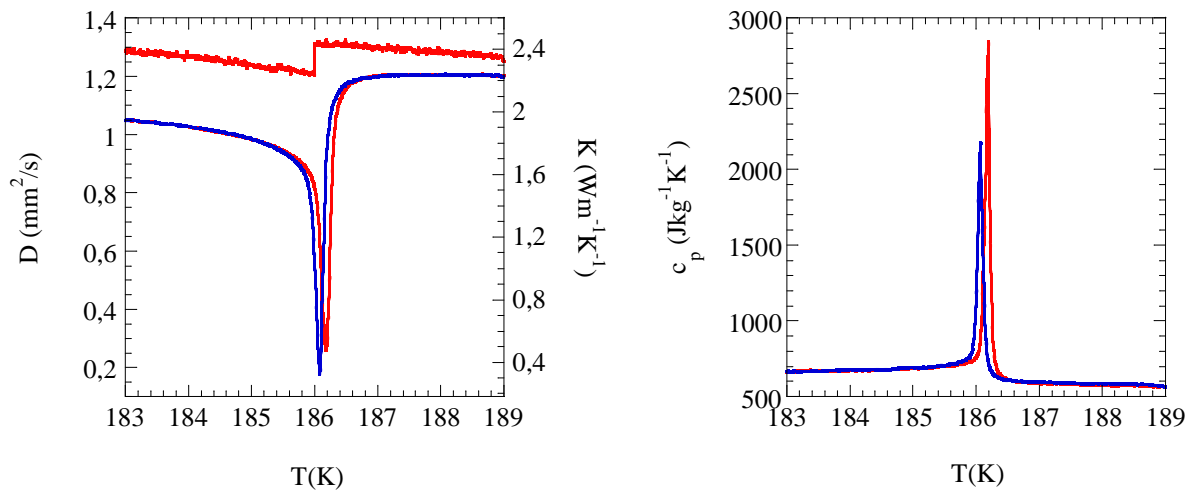


Fig. 5.4 Comportamiento de  $K$ ,  $D$  y  $c$  alrededor de la transición de fase estructural (de cúbica a tetragonal) del  $\text{KMnF}_3$ . Representamos en rojo las medidas realizadas subiendo la temperatura y en azul las hechas bajando  $T$ .

La figura (5.5) muestra el comportamiento de la difusividad térmica de 79 a 92 K. Se aprecia la presencia de dos transiciones de fase. A 81 K aparece un salto abrupto en la difusividad, con una gran histéresis de 1.5 K. Este resultado coincide con medidas de difracción de neutrones que demuestran que esta transición es un solapamiento de una transición de primer orden estructural y otra magnética

(Ahlers G., 1980). Por otra parte, a la temperatura de Néel, 86.6 K, hemos encontrado un pico con la forma de landa invertida característica de las transiciones de fase de segundo orden y sin histéresis. Como ya habíamos comentado, no aparece ningún tipo de anomalía a 91 K.

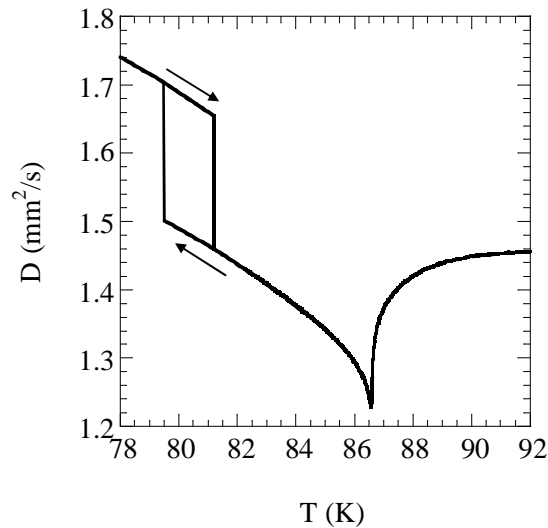


Fig. 5.5. Dependencia de la difusividad térmica con la temperatura en el entorno de las dos transiciones de fase de menor temperatura.

#### 5.2.4 Caracterización de la transición magnética a $T_N=86.6$ K.

A partir de las medidas realizadas en el entorno de la transición magnética, situada según nuestros resultados a 86.6 K, hemos realizado los ajustes de la difusividad, calor específico e inverso de la conductividad térmica (Fig. 5.6). Se aprecia en la figura, que los valores de la difusividad son muy limpios, mientras que los del calor específico y la conductividad térmica tienen algo más de ruido. Esto es debido a que para obtener la difusividad térmica sólo necesitamos la fase de la señal PPE, mientras que para obtener el calor específico y la conductividad térmica utilizamos la amplitud y fase de la señal, como ya comentamos en el capítulo 3. Podemos apreciar la alta calidad de los resultados mostrados así como la gran definición del comportamiento de las propiedades térmicas en el entorno de la transición de fase, lo que nos ha permitido obtener una información fiable sobre su comportamiento al compararlo con modelos teóricos ya existentes.

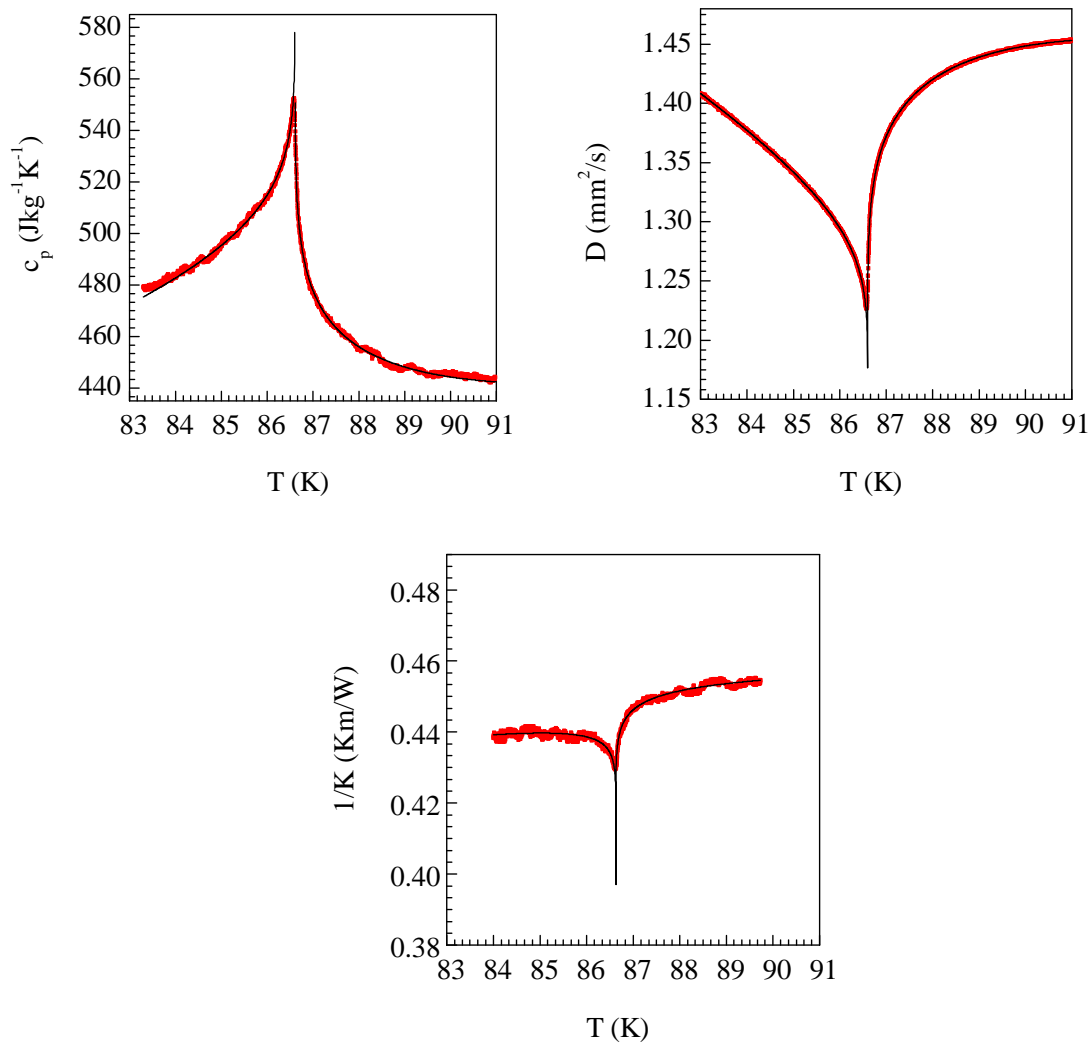


Fig. 5.6 Dependencia con la temperatura de  $c$ ,  $D$  y  $1/K$  en el entorno de  $T_N$ . Los puntos rojos son los resultados experimentales, mientras que las líneas representan el mejor ajuste obtenido.

Merece la pena que nos detengamos un poco en explicar cómo realizamos los ajustes de las propiedades térmicas en ambas ramas (*Marinelli et al., 1994*). Para realizar un ajuste con varios parámetros ajustables, algunos compartidos por las dos ramas y otros no, utilizamos una rutina no lineal de mínimos cuadrados. Las ecuaciones que ajustaremos son las correspondientes a las (5.8), (5.9) y (5.10) para el calor específico, el inverso de la difusividad térmica o la propia difusividad térmica respectivamente. Como primer paso, fijamos la temperatura crítica en el punto donde visualmente tenemos la temperatura de transición y ajustamos simultáneamente los datos experimentales en rangos  $T > T_N$  y  $T < T_N$ , con las dos ecuaciones presentes en (5.8) si por ejemplo estamos ajustando el calor específico. Este primer rango se escoge relativamente cerca de la temperatura de transición, pero evitando ampliamente la zona del *rounding*. Además, en esta primera aproximación no utilizamos el término de corrección de escala. Una vez obtenido un conjunto de parámetros con las imposiciones anteriores, procedemos a incrementar al máximo el número de puntos

experimentales en el ajuste. Para ello, fijamos  $t_{\min}$  (el punto con la temperatura más baja utilizado en el ajuste en esa rama) y aumentamos  $t_{\max}$  (el punto con temperatura más alta utilizado en el ajuste en una rama) y a continuación fijamos  $t_{\max}$  y disminuimos  $t_{\min}$ . Esto lo hacemos para cada una de las ramas hasta que encontremos que el añadir más puntos experimentales al ajuste nos empeora la calidad del mismo. A continuación, introducimos el término de corrección de escala. Si el ajuste es bueno, este término debe mejorarle aún más sin cambiar excesivamente los valores de los parámetros obtenidos. Como último paso dejamos libre el parámetro que representa la temperatura de transición  $T_N$ . Si el ajuste está bien realizado, su valor no debe cambiar apenas y además nos confirma la calidad del ajuste. A lo largo de todo el proceso prestamos una especial atención al valor de la desviación cuadrática media así como a los gráficos de desviación (Fig. 5.7), que miden la diferencia entre los valores experimentales y los del ajuste en función de la temperatura reducida. Este método reduce las correlaciones estadísticas en el conjunto de los parámetros. Realizando este proceso tenemos una garantía de la optimización de los ajustes realizados.

### 5.2.4.1 El calor específico.

Los valores del exponente crítico y del cociente de las amplitudes del calor específico obtenidos en otros trabajos anteriores (*Privman V. et al., 1991, Fisher M.E., 1974*) concuerdan con las predicciones del modelo 3D Heisenberg para materiales magnéticos isótropos ( $\alpha=-0.11$  y  $A^+/A^-=1.58$ ). En la tabla (5.3) encontramos los valores obtenidos ajustando nuestros valores experimentales con la ecuación (5.8) realizando el proceso de ajuste descrito en el apartado anterior, cuya representación gráfica ya vimos en la figura (5.6) y cuyas desviaciones están representadas en la figura (5.7).

	$\alpha$	$A^+/A^-$	$T_N$ (K)	$B$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$E$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$A^-$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$D^-$	$D^+$	$R^2$
$c_p$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	<b>-0.111</b> $\pm 0.002$	<b>1.41</b> $\pm 0.05$	86.61 $\pm 0.01$	650 $\pm 3$	4.54 $\pm 0.07$	-140 $\pm 3$	0.003 $\pm 0.001$	0.004 $\pm 0.002$	0.9985
	$b$	$U^+/U^-$	$T_N$ (K)	$V$ (mm <sup>2</sup> /s)	$W$ (mm <sup>2</sup> /s)	$U$ (mm <sup>2</sup> /s)	$F^-$	$F^+$	$R^2$
$D$ (mm <sup>2</sup> /s)	<b>-0.123</b> $\pm 0.006$	<b>1.51</b> $\pm 0.09$	86.60 $\pm 0.01$	1.09 $\pm 0.01$	-0.019 $\pm 0.001$	0.201 $\pm 0.008$	0.032 $\pm 0.004$	0.113 $\pm 0.007$	0.9998
	$g$	$N^+/N^-$	$T_N$ (K)	$L$ (Km/W)	$M$ (Km/W)	$N$ (Km/W)	$H$	$H^+$	$R^2$
$1/K$ (Km/W)	<b>-0.10</b> $\pm 0.03$	<b>1.15</b> $\pm 0.35$	86.62 $\pm 0.01$	0.39 $\pm 0.02$	0.0006 $\pm 0.0002$	0.056 $\pm 0.009$	-0.10 $\pm 0.02$	-0.07 $\pm 0.03$	0.9803

Tabla 5.3 Valores de los parámetros ajustables del calor específico, difusividad térmica e inverso de la conductividad térmica. En negrita aparecen los parámetros universales.

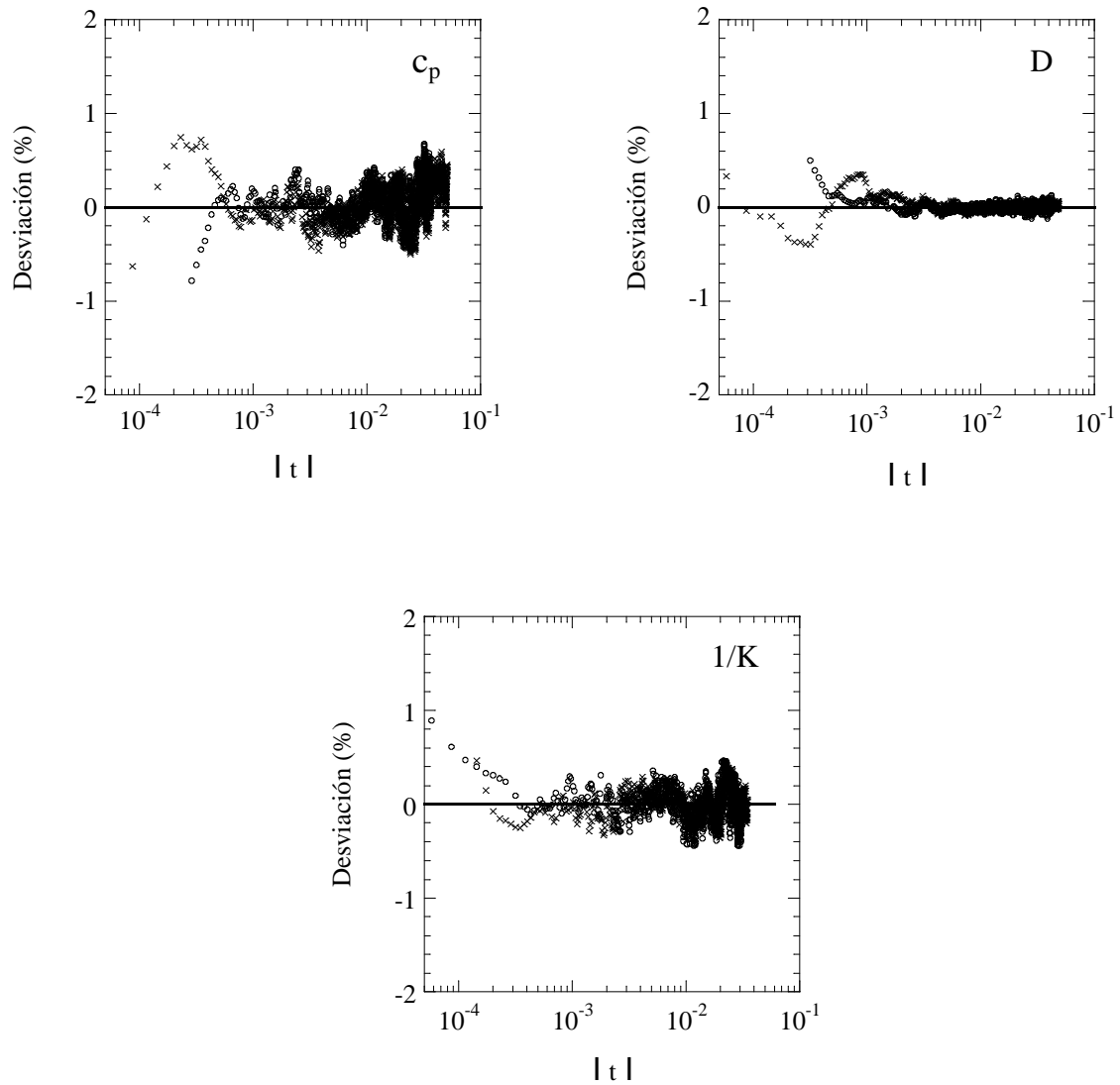


Fig. 5.7 Representación de las desviaciones existentes entre los puntos experimentales y los correspondientes a los ajustes del calor específico, la difusividad y el inverso de la conductividad térmica. Las cruces corresponden a la rama  $T > T_N$  y las circunferencias a  $T < T_N$ .

La presencia de una anisotropía, incluso pequeña, en estos materiales, puede producir un *crossover* de la clase de universalidad 3D Heisenberg de los materiales magnéticos isótropos a la 3D Ising para materiales magnéticos anisótropos uniaxiales cuando la temperatura reducida se aproxima a cero. Según la teoría del grupo de renormalización (Freiser M.J. et al., 1963), se puede definir la temperatura de *crossover*  $t_x$ , relacionándola con el grado de anisotropía del material:  $|t_x| = |H_A / H_E|^{0.8}$ . Por consiguiente, se espera que el material se comporte según el modelo 3D Heisenberg si  $|t_x| < |t|$  y el material se comportará según el modelo 3D Ising en el caso contrario en el que  $|t_x| > |t|$ . Se pueden ver en la figura (5.8) los valores de la temperatura  $|t_x|$  de varios materiales antiferromagnéticos (Akutsu N. e Ikeda H., 1981, Pickart S.J. et al., 1966, Saiki K. et al., 1973,

Yamaguchi H. et al., 1999, Foner S., 1963, Ohlmann R.C. y Tinkham M., 1961, Keffer F., 1952, Murtazaev A.K. et al., 2001).

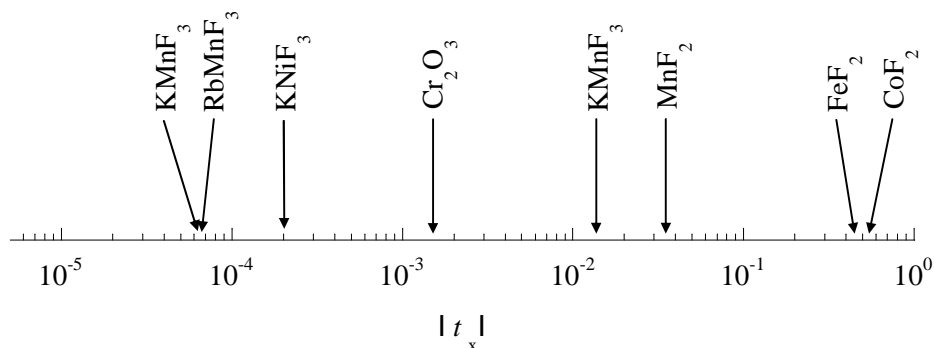


Fig. 5.8 Valores de  $|t_x|$  de varios materiales antiferromagnéticos.

El  $\text{FeF}_2$  y el  $\text{CoF}_2$  son dos materiales antiferromagnéticos uniaxiales que coinciden con el modelo 3D Ising en la totalidad de la región crítica. El  $\text{RbMnF}_3$  es justo el caso opuesto. Este material antiferromagnético pertenece a la clase de universalidad 3D Heisenberg y el *crossover* al modelo 3D Ising se espera a  $|t| < 6 \times 10^{-5}$ , aunque nunca se ha alcanzado experimentalmente tal temperatura reducida. El  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es un material débilmente anisótropo y presenta un valor de  $|t_x|$  intermedio. En este caso se han encontrado evidencias del *crossover* en ajustes donde se han alcanzado temperaturas reducidas menores que  $10^{-3}$  (Kawasaki K., 1968, Marinelli M. et al. 1994). Como se puede ver en la figura (5.8), en el caso del  $\text{KMnF}_3$  se han encontrado dos posibles valores de  $|t_x|$ . El valor más alto predice un *crossover* hacia el modelo 3D Ising a una  $|t| < 1.3 \times 10^{-2}$ , y hay resultados experimentales (Akutsu N. e Ikeda H., 1981) lo corroboran. Sin embargo nuestros resultados implican un comportamiento según el modelo 3D Heisenberg en un amplio rango de temperatura reducida (de  $7 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-2}$ ) y por lo tanto podemos concluir que sólo es apropiado el menor valor de  $t_x$ , que corresponde a  $H_A/H_E = 5.9 \times 10^{-6}$  (Saiki K. et al., 1973), lo que implica que el  $\text{KMnF}_3$  es un material prácticamente isótropo.

#### 5.2.4.2 La difusividad térmica.

La difusividad térmica tiene un comportamiento similar al del calor específico en el sentido en que se puede expresar como suma de un término regular y otro singular que incluye un término de corrección de escala (Marinelli M. et al., 1994, Marinelli M. et al., 1996) como ya hemos comentado en el apartado 5.1:

$$D = V + Wt + U^\pm |t|^{-b} \left( 1 + F^\pm |t|^{0.5} \right). \quad (5.15)$$

En esta expresión los parámetros tienen un significado similar al descrito en el caso del calor específico.

El exponente crítico y el ratio entre las amplitudes que hemos encontrado para la difusividad térmica son muy similares a los del calor específico (Tabla 5.3). En el caso del  $\text{RbMnF}_3$  también coinciden (*Marinelli M. et al., 1996*). Ambos materiales confirman las recientes predicciones hechas por Pawlak (*Pawlak A., 2003*) sobre el comportamiento crítico de la difusividad térmica de los materiales magnéticos isótropos aplicando a la dinámica crítica la aproximación fenomenológica hidrodinámica, según la cual  $b=\alpha$  y  $U^+/U^- = A^+/A^-$ , es decir, que tanto la difusividad térmica como el calor específico tienen un comportamiento similar.

### 5.2.4.3 La conductividad térmica.

La conductividad térmica también se puede expresar como suma de un término que representa el comportamiento regular y otro que representa el comportamiento singular debido a la presencia de una transición de fase:

$$1/K = 1/K_{nomag} + 1/K_{mag} = L + Mt + N^\pm |t|^{-g} \left(1 + H^\pm |t|^{0.5}\right). \quad (5.16)$$

El subíndice *nomag* se refiere al *scattering* entre fonones, *scattering umklapp*, *scattering* con impurezas, etc. El término magnético resistivo, con subíndice *mag*, tiene su origen en la interacción de los espines con la red y cerca de la temperatura de transición además contiene otro término que depende del *scattering* de los fonones debido a las fluctuaciones críticas del parámetro de orden. La razón de ajustar el inverso de la conductividad en vez de la conductividad radica en el hecho de que todas las resistencias térmicas asociadas con los mecanismos de conducción de calor en la muestra están en serie. De esta forma, podemos asociar el término singular de la ecuación (5.16) con la contribución magnética a los procesos de conducción del calor.

Los valores encontrados en los ajustes realizados mediante un proceso análogo al descrito para el calor específico en el apartado (5.2.4) indican que el inverso de la conductividad térmica no diverge en  $T_N$ , ya que las amplitudes son positivas ( $N^+, N^- > 0$ ) y el exponente negativo ( $g < 0$ ). Además, los valores del exponente crítico y del cociente de las amplitudes ( $g = -0.10$  y  $N^+/N^- = 1.15$ ) son muy parecidos a los resultados obtenidos del  $\text{RbMnF}_3$  (*Marinelli M. et al., 1996*),  $g = -0.08$  y  $N^+/N^- = 1.1$ . Ambos resultados se acercan a los predichos por el modelo 3D Heisenberg, aunque aún no se ha encontrado una explicación a su significado.

Hasta ahora no hay muchos resultados experimentales de la conductividad térmica con una alta resolución en el entorno de transiciones magnéticas. En las pocas que hay, no se encuentra una tendencia clara sobre su comportamiento. Por ejemplo, en las medidas realizadas a muestras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,

CoO, y EuO (Marinelli M. et al., 1994, Glorieux C. et al., 1994, Salamon M.B et al., 1974) la conductividad térmica no presenta ninguna anomalía; sin embargo al medir el Gd (Glorieux C. et al., 1995) se ha encontrado un pequeño pico en su evolución con la temperatura, mientras que en las medidas realizadas a materiales como el FeF<sub>2</sub>, RbMnF<sub>3</sub> y el KMnF<sub>3</sub> se aprecia un pico estrecho en la conductividad. Estas diferencias en el comportamiento crítico pueden ser debidas a diferencias entre los acoplamientos espín-fonón de cada uno de los materiales. El pico estrecho que aparece en la conductividad de los fluoruros magnéticos no tiene aún una explicación detallada, pero creemos que uno de los factores puede ser la reducción del *scattering* de los fonones debido a la fluctuación de los espines al acercarse a la T<sub>N</sub>.

Las teorías sobre el comportamiento crítico de la conductividad térmica están aún muy poco desarrolladas. Kawasaki (Kawasaki K., 1968) predijo que no se debería esperar un comportamiento divergente en la conductividad térmica cuando el transporte del calor es básicamente producto de procesos de corto alcance, como por ejemplo procesos de *scattering* de fonones. Es más, como estos efectos dependen del tipo de material, sugirió que la conducción del calor no debería estar sujeta a las leyes de escala. La teoría de grupo de renormalización dinámica (Hohenberg P.C. y Halperin B.I., 1977, Pawlak A., 2003, Halperin B.I. et al., 1976) predice que una renormalización del valor sin correcciones de la conductividad térmica requiere una contribución a la autoenergía de la forma  $i\omega/q^2$ . Este término es divergente al tender  $q \rightarrow 0$  a frecuencias fijas no nulas. Sin embargo, lejos de la zona crítica, la autoenergía es finita en dicho límite a todos los órdenes en teoría de perturbaciones. Por lo tanto, cuando nos alejamos de la zona crítica, estas perturbaciones no generan ninguna corrección en  $K$  y la conductividad térmica viene dada exactamente por su valor sin correcciones. Este análisis, junto a los pocos resultados experimentales son las razones por las que en las teorías modernas de fenómenos críticos el transporte de calor ha sido ignorado. Por ello, no está claro el comportamiento crítico de la conductividad térmica ni en los casos más simples como los aislantes magnéticos.

Una de las razones para explicar el pequeño pico que aparece en  $K$  en materiales como el FeF<sub>2</sub>, el RbMnF<sub>3</sub> y el KMnF<sub>3</sub> puede ser el hecho de que con la técnica PPE, se obtiene la conductividad térmica a partir de la difusividad (obtenida a partir de la fase de la señal PPE) que presenta un valle en el entorno de la transición y de la efusividad térmica (para la que se necesitan tanto la amplitud como la fase de la señal PPE) que presenta un pico en la zona crítica. A partir de ambas se obtiene la conductividad mediante la relación que establece la ecuación (2.31), mezclándose un pico y un valle, lo que puede producir pequeños picos o valles artificiales. Sin embargo, hemos medido la conductividad en otros materiales magnéticos (como en el CoO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>...) en los que no hemos encontrado dicha singularidad sino simplemente cambios en la pendiente de la conductividad térmica al producirse la transición de fase. Esto nos lleva a pensar que el pico es real, aun siendo mucho menor que el pico que aparece en la difusividad y en el calor específico.



Otra posible explicación del comportamiento anómalo de la conductividad térmica podría provenir del estudio de la magnetostricción de volumen (*Salazar A. et al., 2007*). La conductividad térmica tiene una contribución anómala que depende entre otras cosas de la constante de acoplamiento magnetostrictiva. Se han hallado valores elevados de esta constante que hacen pensar que la anomalía que introduce en la conductividad térmica es lo suficientemente grande para poder explicar el pico que aparece en la conductividad térmica de este material en el entorno de la transición de fase.

### **5.2.5. Conclusiones.**

Hemos realizado medidas PPE de muestras monocristalinas de  $\text{KMnF}_3$ , y hemos obtenido resultados de alta resolución del comportamiento crítico de las propiedades térmicas  $c$ ,  $D$ , y  $K$ , en el entorno de la transición de la fase antiferromagnética a paramagnética. Con el análisis del resultado obtenido del calor específico hemos confirmado que dicha transición pertenece a la clase de universalidad descrita por el modelo 3D Heisenberg, confirmando que la presencia de una transición estructural a la misma temperatura no afecta a los exponentes críticos. Además, hemos determinado que en este caso tanto la difusividad térmica como el calor específico comparten tanto el exponente crítico como el cociente de las amplitudes, con lo que quedan confirmadas las recientes predicciones teóricas publicadas por Pawlak (*Pawlak A., 2003*). Por su parte, el pico que presenta la conductividad térmica en el entorno de la temperatura de transición está relacionado probablemente por el *scattering* de fonones debido a las fluctuaciones de los espines al aproximarse a esta temperatura. Esperamos que estas medidas de alta resolución de la conductividad térmica, junto a las de materiales como el  $\text{FeF}_2$  y el  $\text{RbMnF}_3$ , sirvan para evaluar la validez de futuros estudios teóricos sobre el comportamiento crítico de la conductividad, de forma que poco a poco se pueda ir llenando el vacío que existe en su estudio.

## 5.3 Comportamiento crítico de las propiedades térmicas de la familia de manganitas $\text{RMnO}_3$ (R=La, Pr, Nd, Sm).

### 5.3.1 Introducción.

Las manganitas con estructura perovskita  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (R= lantánido y A= tierra alcalina) han atraído la atención de la comunidad científica en los últimos años debido a su magnetorresistencia colosal (Salamon M.B. y Jaime M., 2001, Dagotto E. et al.2001,, Tokura Y. y Tomioka Y., 1999). Sus propiedades magnéticas y térmicas están influidas por la fuerte interacción entre su magnetismo, el acoplamiento electrón-red, y los ordenamientos orbital y de cargas, lo que se refleja en los complejos diagramas de fase que presentan (Tokura Y. y Tomioka Y., 1999, Urushibara A. et al., 1995, Zhou J.S. y Goodenough J.B., 2001, Kuwahara H. et al., 2003). La presencia de Sr, Ca o Ba en vez del ión trivalente de una tierra rara introduce huecos en los orbitales  $e_g$  del Mn, influenciando el superintercambio entre las posiciones del Mn, dando lugar a interacciones de dobles intercambios y reduciendo las distorsiones de Jahn-Teller. La consecuencia de estos dopajes es la aparición de un gran número de fenómenos de ordenamiento, dando lugar a diferentes tipos de fases en los que el material se comporta como antiferromagnético (AFM) o ferromagnético (FM), aislante o metal.

Las manganitas pueden cristalizar en estructura ortorrómbica (en los caso R= La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb y Dy) o en estructura hexagonal (si R= Ho, Er, Tm, Yb, Lu). También cristalizan en estructura hexagonal el  $\text{ScMnO}_3$  y el  $\text{YMnO}_3$ .

A los largo de los últimos años hemos centrado la atención en el estudio de transiciones de fase de la familia  $\text{RMnO}_3$  (R= La, Pr, Nd, Sm...) sin dopar. De ellos, el más estudiado es el  $\text{LaMnO}_3$ . Este material presenta una estructura ortorrómbica con distorsión de Jahn-Teller por debajo de los 800 K, y una transición a 139 K de antiferromagnético a paramagnético, siendo en ambas fases aislante (Zhou J.S. y Goodenough J.B., 2001). La fase de baja temperatura es AFM del tipo A, y presenta un ferromagnetismo débil debido a la interacción de Dzialoshinski-Moriya, es decir, la orientación de los espines está ligeramente girada respecto a la orientación de un material antiferromagnético colineal puro, en el que los espines se alinean con uno de los ejes cristalográficos (Cestelli G.M. et al., 2001). Si el lantano se sustituye por elementos isovalentes como el Pr o el Nd, se produce un pequeño cambio en el factor de tolerancia debido al menor tamaño de los cationes iónicos y una ligera alteración de los parámetros de red. Estos tres materiales pertenecen al grupo espacial  $Pbmn$ , mientras que el del  $\text{SmMnO}_3$  es el  $Pnma$  (Bolivar M.E. et al., 2007). En los tres materiales (R=La, Pr y Nd) la configuración electrónica de de los iones Mn es parecida, y la fase ordenada AFM de tipo A se

mantiene (Wu S.Y., et al., 2000, Muñoz A. et al., 2000, Hemberger J. et al., 2004), pero presentan algunos cambios en sus propiedades magnéticas debido a pequeñas diferencias en su componente ferromagnética en el eje  $c$ . El  $\text{SmMnO}_3$  (Fig. 5.9) es un caso muy interesante debido a que las manganitas con temperatura de transición menor que este material ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) presentan una transición de fase de paramagnética a antiferromagnética inconmensurable mientras que los que tienen una temperatura de transición superior a la del  $\text{SmMnO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd}$ ) transitan de fase paramagnética a antiferromagnética de tipo A. Este comportamiento depende del ángulo del enlace Mn-O-Mn de los diferentes materiales.

Debido al interés generado en torno al comportamiento de las propiedades térmicas de estos materiales (Sato H. et al., 1999, Klopkin M.N. et al., 2000, Liu G.L., et al. 2001, Cohn J.L. et al., 1997, Fujishiro H. et al., 2002) nos planteamos obtener información sobre la familia  $\text{RMnO}_3$  y estudiar el comportamiento crítico de sus transiciones magnéticas a través del estudio del exponente crítico  $\alpha$ , que normalmente se obtiene a partir de medidas de calor específico. En nuestro trabajo hemos obtenido valores de  $\alpha$  a partir de la evolución en temperatura tanto de la difusividad térmica como del calor específico de monocristales de dicha familia (Oleaga A. et al., 2005, Massot M. et al., 2006). La transición magnética en esta familia de materiales se presenta en un rango de temperaturas que varía desde los 137.7 K en el caso del  $\text{LaMnO}_3$  hasta temperaturas de transición por debajo de los 50 K para otros componentes de la familia (Fig. 5.9). Los tres materiales con temperaturas de transición más alta los podemos medir en el criostato que opera entre los 77 K y los 400 K. Sin embargo para continuar el estudio de la familia debemos recurrir al criostato de bajas temperaturas que hemos descrito en el apartado 4.4.

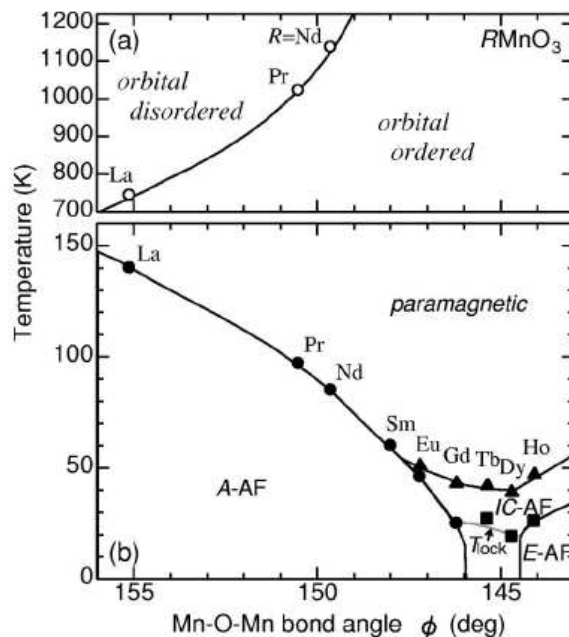


Fig. 5.9 Temperaturas de transición de la familia  $\text{RMnO}_3$  en función del ángulo del enlace Mn-O-Mn,  $\phi$  (Kimura T. et al., 2003).

### 5.3.2 Resultados experimentales.

En primer lugar se realizaron medidas de diversos monocristales en rangos de temperatura amplios para poder determinar la temperatura de transición de los tres primeros materiales de la familia (Fig. 5.10). Los picos en la difusividad de las muestras establecieron que la temperatura de Néel es  $T_N = 137.3$  K en el caso del  $\text{LaMnO}_3$ ,  $T_N = 94.9$  K para el  $\text{PrMnO}_3$  y la del  $\text{NdMnO}_3$  es  $T_N = 84$  K. Hay que hacer constar que la posición exacta de la temperatura de transición depende de la calidad de las muestras utilizadas, tal y como se observa en la dispersión de resultados experimentales (Hemberger J. et al., 2004).

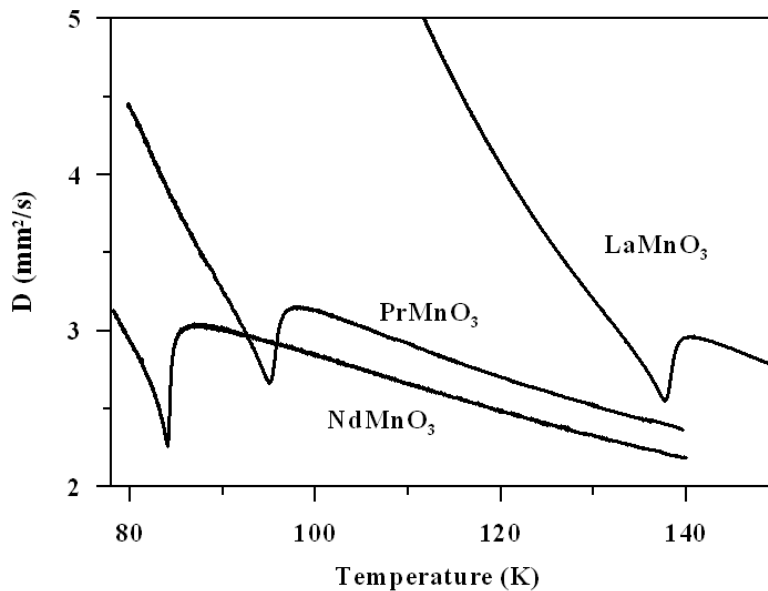


Fig. 5.10 Evolución de la difusividad térmica en función de la temperatura en la que aparece el pico correspondiente a la transición de fase antiferromagnética-paramagnética del  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$  y  $\text{NdMnO}_3$ .

El comportamiento de la conductividad térmica de estos materiales no presenta discontinuidades en su evolución con la temperatura, por lo que podemos obtener información sobre el exponente crítico  $\alpha$  utilizando tanto el calor específico como el inverso de la difusividad térmica. De esta forma utilizamos dos fuentes de información para obtener  $\alpha$ . En la figura (5.11) están representados con círculos los resultados experimentales obtenidos en las tres muestras tanto del inverso de la difusividad térmica como del calor específico en función de la temperatura reducida  $t = (T - T_N) / T_N$ . Ambas magnitudes presentan en los tres casos forma de lambda, característica de las transiciones de fase de segundo orden. Los valores de los mejores ajustes obtenidos (representados mediante líneas continuas en la figura (5.11)) se muestran en las tablas (5.4) y (5.5). Los ajustes realizados son buenos, como se deduce de la cercanía a 1 del parámetro  $R^2$ , de los pequeños errores en  $\alpha$  y del buen ajuste visual que encontramos en la gráfica entre los valores experimentales y el ajuste obtenido. Sin embargo nuestros

resultados están limitados por lo que nos podemos acercar a la  $T_N$  al realizar los ajustes. El límite mínimo de los rangos de ajuste cerca de la temperatura de transición está limitado por el *rounding* que aparece en las medidas, el cual es inherente a las muestras y no a la técnica. Esto implica que tenemos un límite al acercarnos en el ajuste a la  $T_N$  dado por el punto de inflexión de las curvas en esa zona, punto en el que comienza el *rounding*.

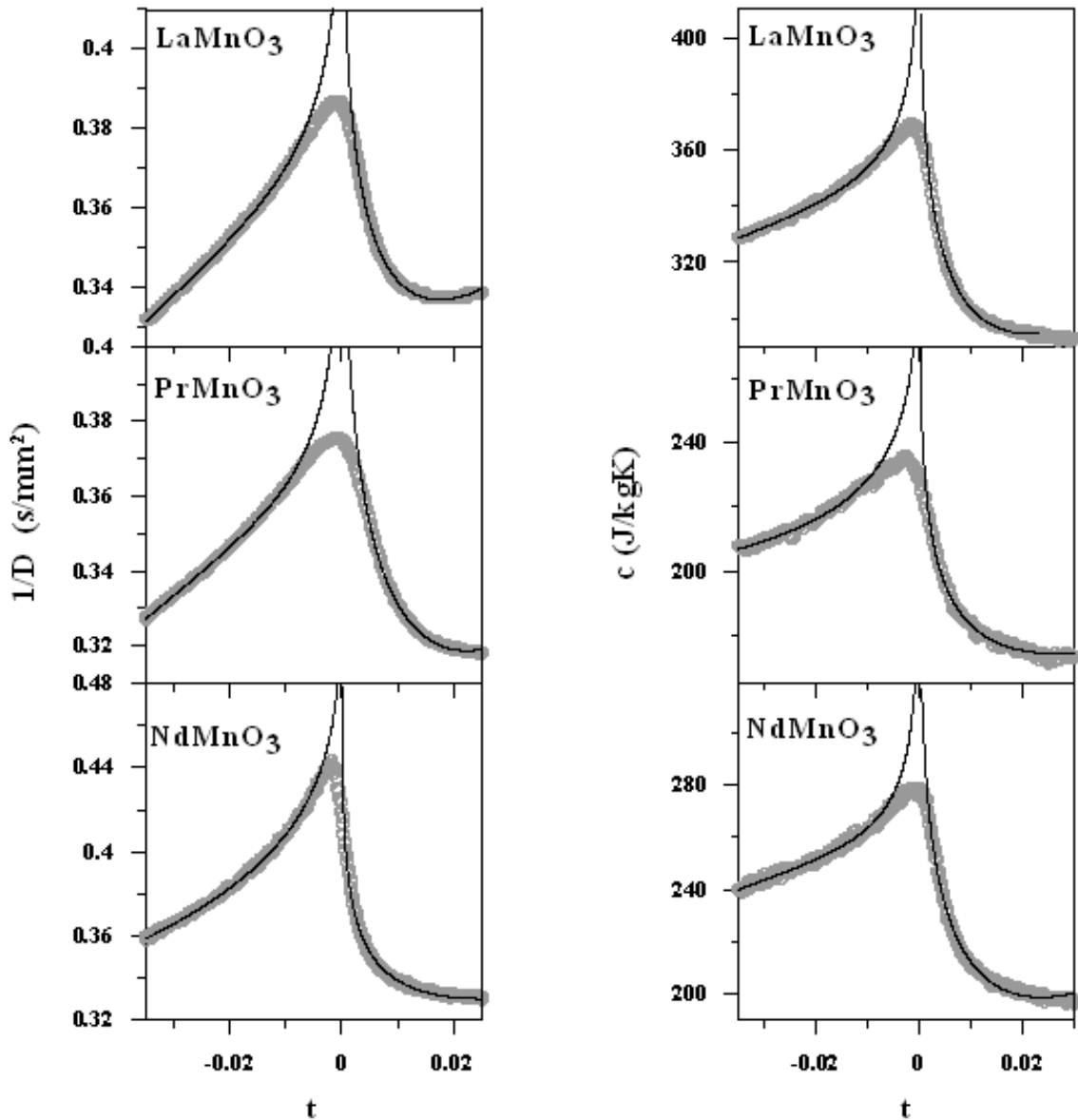


Fig. 5.11. Dependencia del inverso de la difusividad térmica con la temperatura reducida en el entorno de la temperatura de transición. Los círculos grises representan los puntos experimentales. Las líneas muestran el mejor ajuste obtenido en cada caso.

	LaMnO <sub>3</sub>	PrMnO <sub>3</sub>	NdMnO <sub>3</sub>
$\alpha$	-0.10±0.01	-0.11±0.01	-0.11±0.01
$F^+/F^-$	1.02	0.95	1.43
$t_{\min}-t_{\max}(T<T_N)$	$9.5\times 10^{-3} - 3\times 10^{-2}$	$9.5\times 10^{-3} - 3.3\times 10^{-2}$	$7.1\times 10^{-3} - 4.3\times 10^{-2}$
$t_{\min}-t_{\max}(T>T_N)$	$2.9\times 10^{-3} - 2.5\times 10^{-2}$	$3.9\times 10^{-3} - 2.4\times 10^{-2}$	$1.1\times 10^{-3} - 3.4\times 10^{-2}$
$R^2$	0.99776	0.99955	0.99896

Tabla 5.4 Resultados de los ajustes del inverso de la difusividad, incluyendo el exponente crítico, la relación entre las amplitudes, los rangos ajustados en ambas ramas y la calidad del ajuste.

	LaMnO <sub>3</sub>	PrMnO <sub>3</sub>	NdMnO <sub>3</sub>
$\alpha$	-0.11±0.01	-0.11±0.02	-0.11±0.02
$A^+/A^-$	1.07	1.21	1.01
$t_{\min}-t_{\max}(T<T_N)$	$8.2\times 10^{-3} - 3.6\times 10^{-2}$	$9.5\times 10^{-3} - 3.5\times 10^{-2}$	$8.4\times 10^{-3} - 4.4\times 10^{-2}$
$t_{\min}-t_{\max}(T>T_N)$	$1.6\times 10^{-3} - 2.5\times 10^{-2}$	$1.7\times 10^{-3} - 2.4\times 10^{-2}$	$2.5\times 10^{-3} - 2.8\times 10^{-2}$
$R^2$	0.9987	0.99756	0.9976

Tabla 5.5 Resultados de los ajustes del calor específico de las tres muestras estudiadas.

Con los resultados del exponente crítico y del ratio entre las amplitudes obtenidos podemos afirmar que estos materiales se comportan según el modelo 3D-Heisenberg (cuyos valores teóricos son  $\alpha=-0.11$  y  $A^+/A^-= 1.5$ ), lo que sugiere que la interacción entre los espines es de corto alcance, descartando otras posibles descripciones basadas en modelos de campo medio. En el caso de las tres muestras medidas hemos obtenido un valor de  $\alpha=-0.11$  tanto en el caso del calor específico como en el del inverso de la difusividad. Sin embargo los valores obtenidos para  $A^+/A^-$  son menores que los valores teóricos. Este resultado puede apuntar a una desviación del comportamiento crítico de estas manganitas del modelo 3D-Heisenberg, como ya fue sugerido (*Moussa F. et al., 1996*) en el caso del LaMnO<sub>3</sub>, para el cual se debe incluir un pequeño término en el hamiltoniano con el fin de explicar el menor valor en el parámetro crítico de la magnetización que el esperado teóricamente.

Con el fin de analizar el comportamiento crítico del SmMnO<sub>3</sub>, cuya temperatura crítica se encuentra a 59 K, utilizamos el criostato de bajas temperaturas. En la figura (5.12) se muestra el comportamiento en función de la temperatura de la difusividad térmica y del calor específico de este material en el entorno de su temperatura de transición.

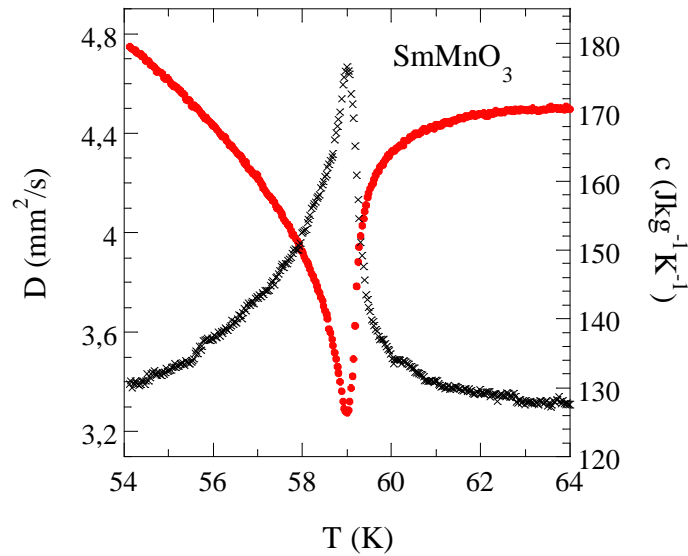


Fig. 5.12 Representación de la evolución en temperatura de la difusividad térmica (símbolos rojos) y del calor específico (símbolos negros) del  $\text{SmMnO}_3$  en el entorno de la temperatura de transición obtenidos mediante la técnica PPE.

Como en los casos anteriores, el comportamiento de la conductividad térmica del  $\text{SmMnO}_3$  no presenta discontinuidades en la zona de la transición, por lo que podemos de nuevo afirmar que el comportamiento crítico del inverso de la difusividad y el del calor específico es el mismo.

En la figura (5.13) se muestra el comportamiento del inverso de la difusividad térmica en función de la temperatura reducida.

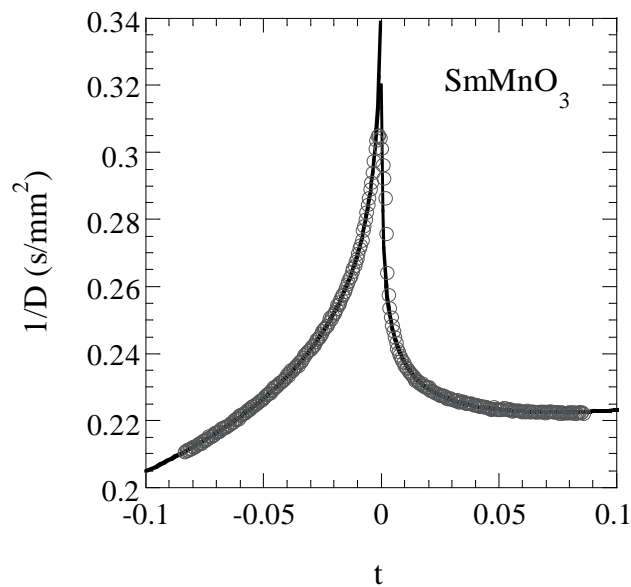


Fig. 5.13 Dependencia del inverso de la difusividad térmica con la temperatura reducida del  $\text{SmMnO}_3$ . Los círculos representan los puntos experimentales y la línea continua es el mejor ajuste obtenido con la ecuación (5.9).

Los círculos representan los puntos obtenidos experimentalmente, mientras que la línea continua representa el mejor ajuste realizado con una ecuación equivalente a la (5.8), realizado con el mismo proceso indicado en el caso del  $\text{KMnF}_3$ . Nos hemos aproximado a la temperatura de transición en el ajuste todo lo que el *rounding* nos ha permitido: no se han considerado en el ajuste valores inferiores a  $|t| < 4 \times 10^{-3}$  en la rama  $T < T_N$  y a  $|t| < 2 \times 10^{-3}$  en la rama correspondiente a  $T > T_N$ .

Los parámetros críticos obtenidos son  $\alpha = -0.012 \pm 0.008$  y  $F^+/F^- = 1.02 \pm 0.01$ , que coinciden con los resultados teóricos correspondientes al modelo 3D-XY (cuyos valores teóricos corresponden a  $\alpha = -0.014$  y  $A^+/A^- = 1.06$  (*Camposstrini M. et al., 2001*). En el caso del calor específico se han obtenido valores similares.

El hecho de que el  $\text{SmMnO}_3$  pertenezca a una clase de universalidad distinta a la del  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$  y  $\text{NdMnO}_3$  puede estar relacionado con el hecho de que estos tres últimos materiales tienen estructura antiferromagnética de tipo A, mientras que el  $\text{SmMnO}_3$  tiene estructura antiferromagnética inconmensurable (*Kimura T. et al., 2003*).

El planteamiento del estudio de esta familia de manganitas se extiende no sólo a los otros miembros de la familia que mantienen la simetría ortorrómbica, sino también aquellos que cristalizan con una estructura hexagonal. En un futuro próximo tendremos en nuestro laboratorio un nuevo criostato para medir a bajas temperaturas en óptimas condiciones experimentales, momento en el cual se retomará este trabajo para completar el estudio de esta familia de manganitas.



## 5.4 Comportamiento crítico de las propiedades térmicas del CoO y del NiO.

### 5.4.1 Introducción.

Los cuatro monóxidos magnéticos de metales de transición (MnO, FeO, CoO y NiO), con estructura tipo NaCl (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) en su estado de alta temperatura, son materiales antiferromagnéticos de tipo II, es decir, los espines magnéticos se alinean ferromagnéticamente en el plano (1 1 1), mientras que esos planos están apilados antiferromagnéticamente en la dirección normal a dicho plano.

A sus respectivas temperaturas de Néel ( $T_N$ ) estos óxidos experimentan una transición de fase de antiferromagnética a paramagnética además de una ruptura de la simetría, por lo que se produce una pequeña distorsión romboédrica en el MnO, FeO y NiO y una distorsión tetragonal en el CoO (Roth W.L., 1958). Por otra parte, el análisis de la teoría de grupo de renormalización sugiere que la transición de fase magnética en los cuatro monóxidos debería ser de primer orden (Brazovskii S.A. y Dzyaloshinskii I.E., 1975, Bak P. et al., 1976).

Experimentalmente las transiciones del MnO y del FeO han sido caracterizadas como transiciones de primer orden (Bloch D., et al., 1974, Bloch D. et al., 1975, Boire R. y Collins M.F., 1977, Bloch D. et al., 1980, Jagadeesh M.S. y Sehra M.S., 1981, Srivinasan G. y Sehra M.S., 1983).

Por otra parte, la transición del CoO ha sido considerada tradicionalmente de segundo orden según varias medidas experimentales (Salamon M.B., 1970, Germann K.H. et al., 1974, Silinsky P.S. y Sehra M., 1981, Romero F.J. et al., 2004). Sin embargo, no hay acuerdo sobre su comportamiento crítico, ya que alguno de los resultados han resultados cercanos al modelo 3D Ising (Salamon M.B., 1970, Rehtin M.D. et al., 1970, Romero F.J. et al., 2004), mientras que otros se han acercado a un modelo 3D Heisenberg (Glorieux C. et al., 1994, Caerels J. et al., 1996). Es más, un estudio cristalográfico reciente sugiere que la transición debería ser discontinua, ya que el orden magnético está acoplado con una ruptura de simetría de cúbica a monoclinica, además de la distorsión tetragonal ya conocida (Jauch W. et al., 2001). Por lo tanto, la naturaleza y comportamiento de la transición del CoO no están aún determinados.

Por su parte, la transición del NiO es claramente de segundo orden (Germann K.H. et al., 1974, Van Doorn C.F. y Duplessis P.V., 1978, Negovetić I. y Konstantinović J., 1973), aunque aún no se ha alcanzado un acuerdo sobre su clase de universalidad: los valores del exponente crítico  $\beta$  obtenidos mediante medidas de magnetización espontánea (Germann K.H. et al., 1974) y de birrefringencia magnética (Negovetić I. y Konstantinović J., 1973), están entre los valores predichos para los modelos 3D-Heisenberg y 3D-Ising, siendo más próximos a los valores de este último.

Con objeto de caracterizar dichas transiciones para aportar información sobre su naturaleza hemos aplicado la calorimetría fotopiroeléctrica midiendo simultáneamente  $c_p$ ,  $K$  y  $D$  en los rangos de las transiciones de fase de monocristales de CoO y NiO. Hemos conseguido por primera vez medidas precisas de la conductividad térmica y de la difusividad térmica de estos óxidos simples en el entorno de sus temperaturas de transición correspondientes.

En los siguientes apartados encontraremos los resultados y posterior análisis de las propiedades térmicas del NiO y del CoO.

### 5.4.2 Comportamiento crítico de la transición del NiO.

Hemos medido tres muestras monocristalinas de NiO de espesores comprendidos entre los 500-600  $\mu m$ . La frecuencia de modulación elegida para realizar las medidas ha sido  $f=8 Hz$ . Esta frecuencia es suficientemente alta para garantizar que las muestras son térmicamente gruesas y que la relación señal-ruido es buena. También realizamos medidas con frecuencias cercanas a los 8  $Hz$  y los resultados obtenidos fueron los mismos.

En la figura (5.14) mostramos los resultados de la evolución en función de la temperatura del calor específico, de la difusividad térmica y del inverso de la conductividad en el entorno de la transición magnética del NiO. Los puntos representan los resultados experimentales, mientras que la línea continua es el mejor ajuste obtenido con las ecuaciones (5.8), (5.10) y (5.16) respectivamente. Los valores de los parámetros ajustados de las tres propiedades térmicas los podemos encontrar en la tabla (5.5). Como se puede observar, los valores de la difusividad térmica son más precisos que los obtenidos para las otras propiedades térmicas, como ocurre en general con nuestra técnica. El pico que presenta el calor específico tiene la forma de lambda característica de las transiciones de fase de segundo orden. Por su parte, la conductividad térmica tiene una pequeña anomalía en la temperatura de transición similar a la encontrada en otros materiales magnéticos como el  $FeF_2$ ,  $RbMnF_3$  y el  $KMnF_3$  (Marinelli M. et al., 1994, Marinelli M. et al., 1996, Salazar A. et al., 2007). La escala elegida para representar el inverso de la conductividad en la figura (5.14) es proporcional a la escala elegida para mostrar las otras propiedades térmicas lo que permite apreciar que su anomalía es menor que la del calor específico y la de la difusividad térmica. No se han encontrado diferencias entre las medidas realizadas sobre las tres muestras, por lo que sólo representamos los resultados de una de ellas.

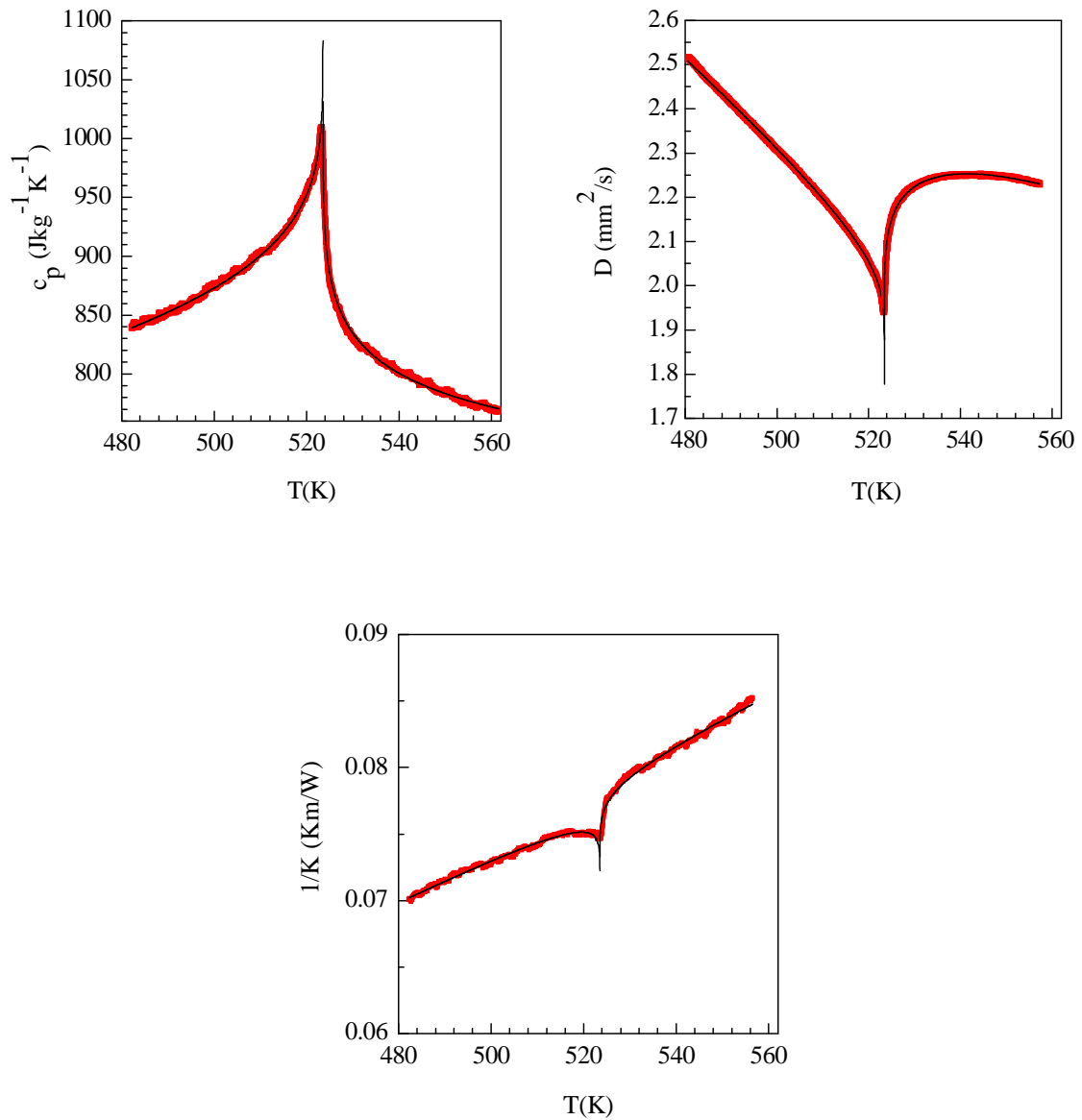


Fig. 5.14 Evolución en temperatura del calor específico, la difusividad térmica y el inverso de la conductividad térmica de muestras monocristalinas de NiO. Los puntos rojos representan los resultados experimentales y las líneas negras corresponden al mejor ajuste obtenido en cada caso.

En la figura (5.15), están representadas las desviaciones entre los puntos experimentales y los ajustados en función de la temperatura reducida de los ajustes realizados en el caso del NiO para las tres propiedades térmicas analizadas.

	$\alpha$	$A^+/A^-$	$T_N$ (K)	$B$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$E$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$A^-$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$D^-$	$D^+$	$R^2$
$c_p$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	<b>-0.118</b> $\pm 0.006$	<b>1.63</b> $\pm 0.06$	523.62 $\pm 0.05$	1170 $\pm 12$	-220 $\pm 43$	-360 $\pm 12$	1.1 $\pm 0.1$	-0.40 $\pm 0.07$	0.9985
	$b$	$U^+/U^-$	$T_N$ (K)	$V$ (mm <sup>2</sup> /s)	$W$ (mm <sup>2</sup> /s)	$U^-$ (mm <sup>2</sup> /s)	$F^-$	$F^+$	$R^2$
$D$ (mm <sup>2</sup> /s)	<b>-0.125</b> $\pm 0.006$	<b>1.60</b> $\pm 0.04$	523.45 $\pm 0.05$	1.76 $\pm 0.01$	-4.29 $\pm 0.03$	0.485 $\pm 0.008$	0.44 $\pm 0.03$	1.41 $\pm 0.05$	0.9995
	$g$	$N^+/N^-$	$T_N$ (K)	$L$ (Km/W)	$M$ (Km/W)	$N^-$ (Km/W)	$H^-$	$H^+$	$R^2$
$1/K$ (Km/W)	<b>-0.11</b> $\pm 0.02$	<b>1.3</b> $\pm 0.2$	523.5 $\pm 0.05$	0.069 $\pm 0.001$	0.093 $\pm 0.002$	0.012 $\pm 0.001$	-0.20 $\pm 0.06$	-0.6 $\pm 0.2$	0.9980

Tabla 5.5 Valores de los parámetros ajustables del calor específico, de la difusividad térmica y del inverso de la conductividad térmica del NiO.

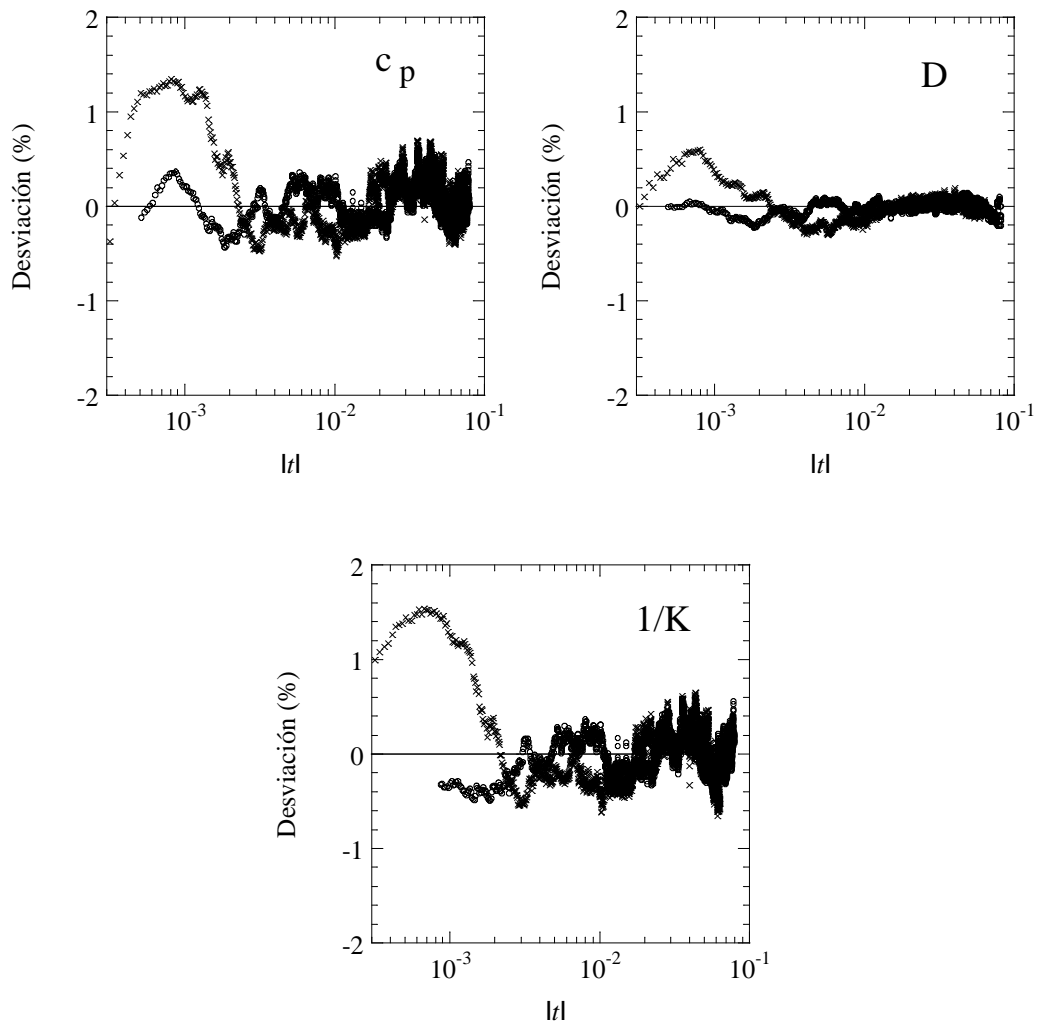


Fig. 5.15 Representación de la desviación entre los datos experimentales y el ajuste de las tres propiedades térmicas del NiO estudiadas. Los círculos corresponden a la rama  $T < T_N$  y las cruces a la rama  $T > T_N$ .

En la tabla (5.5) se puede ver que los valores de los exponentes críticos y de la relación entre las amplitudes del calor específico coinciden con las predicciones del modelo 3D Heisenberg para materiales magnéticos isotrópicos ( $\alpha = -0.11$  y  $A^+/A^- = 1.5$ ) (Le Guillou J.C. y Zinn-Justin J., 1980, Privman V. et al., 1991). Hemos utilizado un amplio rango de temperaturas reducidas en los ajustes ( $|t| = 4 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-2}$  en la rama  $T > T_N$  y  $|t| = 7 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-2}$  en la rama  $T < T_N$ ). Por otra parte, el exponente crítico y la relación entre las amplitudes de la difusividad térmica son muy similares a las encontradas para el calor específico, resultado ya confirmado en materiales antiferromagnéticos isotrópicos (Marinelli M. et al., 1996, Salazar A. et al., 2007). Dicho comportamiento coincide con las predicciones de Pawlak (Pawlak A., 2003) sobre el comportamiento crítico de la difusividad térmica en materiales magnéticos isotrópicos, que son descritos mediante aproximación fenomenológica hidrodinámica de la dinámica crítica que implica que:  $b = \alpha$  y  $U^+/U^- = A^+/A^-$ . De estos resultados podemos concluir que la transición magnética del NiO es de segundo orden y coincide con la clase de universalidad del modelo 3D Heisenberg.

Podemos observar que según el ajuste realizado el término singular de  $1/K$  tiene amplitudes positivas ( $N^+, N^- > 0$ ) y un exponente crítico negativo ( $g < 0$ ), lo que indica que la conductividad térmica no diverge en  $T_N$ , resultado ya encontrado en otros materiales antiferromagnéticos isotrópicos (Marinelli M. et al., 1996, Salazar A. et al., 2007). Es más, los valores del exponente crítico y del cociente de las amplitudes ( $g = -0.11$  y  $N^+/N^- = 1.3$ ) son muy similares a los encontradas en otros materiales antiferromagnéticos isotrópicos (Marinelli M. et al., 1996, Salazar A. et al., 2007). Estos resultados se acercan a los predichos por el modelo 3D-Heisenberg para el calor específico, aunque su significado no está claro todavía. De hecho, según las teorías existentes sobre el comportamiento crítico de la conductividad térmica, no se espera que  $K$  diverja (Kawasaki K., 1968, Halperin B.I. et al., 1976, Hohenberg P.C. y Halperin B.I., 1977, Souza J.A. et al., 2005). El problema es que estas teorías están aún incompletas, y medidas de la conductividad térmica realizadas con alta resolución muestran picos pequeños pero no despreciables cerca de la temperatura de transición en algunos materiales como el  $\text{FeF}_2$ , el  $\text{RbMnF}_3$  y el  $\text{KMnF}_3$  (Marinelli M. et al., 1995, Marinelli M. et al., 1996, Salazar A. et al., 2007), mientras que en otros como el  $\text{EuO}$ , el  $\text{MnO}$ , el  $\text{CoO}$  y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no se encuentran anomalías (Glorieux C. et al., 1994, Salamon M.B. et al., 1974, Marinelli et al., 1994).

De todas formas, merece la pena resaltar que siempre que los materiales isotrópicos muestran una singularidad en la conductividad térmica, los parámetros críticos del inverso de la conductividad térmica prácticamente coinciden con los predichos para el calor específico, como ocurre en el caso del  $\text{RbMnF}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$  y del  $\text{NiO}$  mostrados (Marinelli M. et al., 1996, Salazar A. et al., 2007).

### 5.4.3 Comportamiento crítico de la transición del CoO.

Hemos realizado medidas sobre un conjunto de muestras monocristalinas de diferentes procedencias de CoO, a la que nos referiremos como muestra 1, 2, 3 y 4, en las mismas condiciones experimentales que en el caso del NiO del apartado anterior. Los espesores de todas las muestras oscilan entre los 500 y 600  $\mu\text{m}$  y la frecuencia de modulación elegida para realizar las medidas en este caso también ha sido  $f=8\text{ Hz}$ .

En la figura (5.16) hemos representado la evolución de la difusividad con la temperatura en un rango de 100 K. A esta escala no hay diferencias entre los resultados obtenidos con las cuatro muestras medidas. La temperatura de transición está marcada con un pico muy afilado en la difusividad térmica.

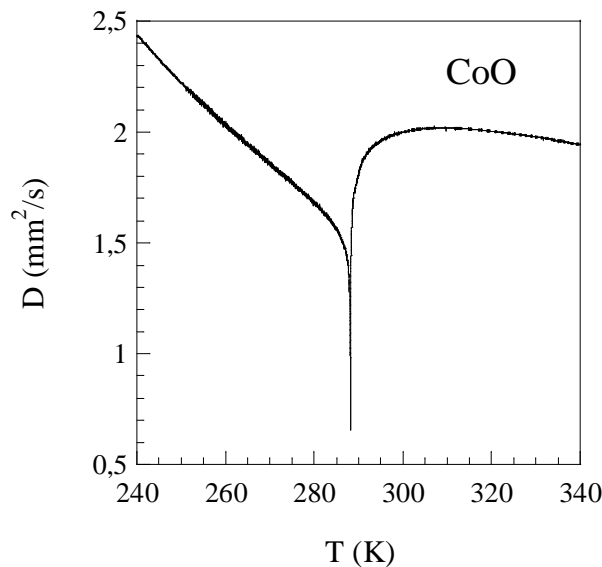


Fig. 5.16 Dependencia con la temperatura de la difusividad térmica del CoO en un amplio rango de temperatura alrededor de la transición de fase.

En la figura (5.17) mostramos tanto el calor específico como la difusividad y la conductividad térmicas en un rango pequeño de temperatura alrededor de la transición de fase de tres de las muestras medidas. Con dos de las cuatro muestras medidas obtuvimos el mismo resultado (muestras 3 y 4), por lo que sólo mostramos el resultado de la muestra 3. Estas dos muestras presentan un pico muy romo en el calor específico, lo que coincide con resultados publicados en otros trabajos previos (*Salamon M.B., 1970, Glorieux C. et al., 1994, Romero F.J. et al., 2004*). La muestra 2 presenta un pico un poco más afilado y la muestra 1 presenta un pico muy afilado, lo que indica que ésta es de mejor calidad (mayor pureza, mejor estequiometría, menos defectos, etc.), como vimos en el apartado 5.4.1, donde presentamos las medidas de difracción de neutrones realizadas sobre las muestras aquí analizadas. Además, si nos fijamos en el comportamiento de la conductividad térmica, no encontramos ninguna

anomalía en el entorno de la transición de fase, lo que confirma resultados anteriores encontrados en la literatura (Glorieux C. et al., 1994).

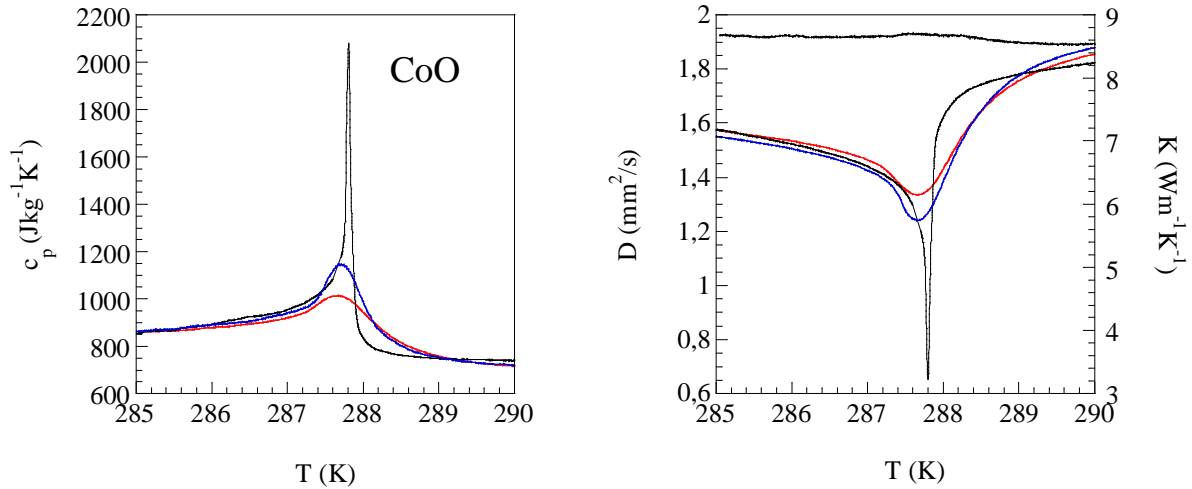


Fig. 5.17 Dependencia con la temperatura del calor específico, la difusividad y la conductividad térmica en el entorno de la temperatura de transición de las tres muestras analizadas. La línea negra corresponde a la muestra 1, la azul a la 2 y la roja a la 3.

En la figura (5.18) mostramos la evolución del calor específico de tres de las muestras del CoO, en el entorno de su  $T_N$ . En la figura de la izquierda, hemos representado los resultados del calor específico de las muestras 2 y 3, que presentan una transición más ancha, mientras que en la derecha aparece el resultado de la muestra 1, que presenta la transición más afilada.

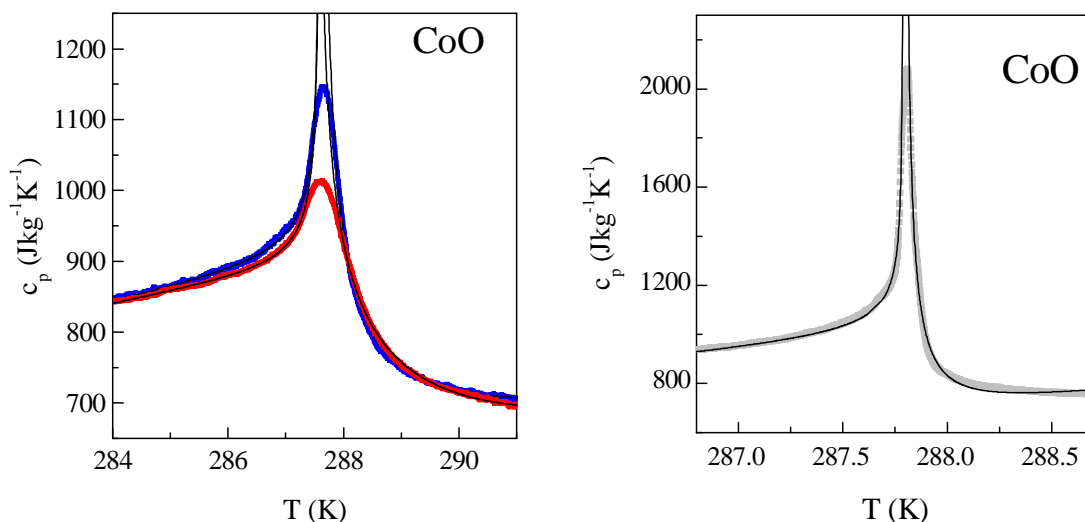


Fig. 5.18 Evolución con la temperatura del calor específico del CoO en el entorno de la temperatura de transición. La figura de la izquierda muestra los resultados de las muestras 2 (puntos experimentales en azul) y 3 (mediante símbolos rojos). La de la derecha corresponde a la muestra 1. El mejor ajuste obtenido en cada caso se representa con una línea negra.

Los puntos corresponden con los datos experimentales, mientras que la línea continua corresponde al mejor ajuste encontrado con la ecuación (5.8) y el método descrito anteriormente. Los valores del parámetro crítico  $\alpha$  y de los rangos de temperaturas reducidas utilizados en los ajustes aparecen en la tabla (5.6). La forma del calor específico de la muestra de menor calidad (muestra 3) es similar a la de algunos resultados publicados anteriormente y tiene un exponente positivo ( $\alpha = 0.27$ ) alejado del valor esperado para el modelo 3D Ising. Sin embargo, las muestras 1 y 2 que presentan un pico más afilado en el calor específico (lo que indica una mayor calidad cristalográfica) presentan valores más altos del exponente crítico  $\alpha$ , alejándose aún más del valor correspondiente al modelo 3D Ising. En particular, la muestra 1 tiene un valor  $\alpha = 0.81$ . Este valor es extremadamente alto y está muy lejos de los valores esperados para cualquier clase de universalidad conocida. Es más, podemos pensar que un monocristal con mayor calidad que la muestra 1 nos podría dar un valor del exponente crítico aún mayor. En la literatura aparecen algunos trabajos donde se han encontrado valores altos del exponente crítico, como en el caso del  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Souza J.A. et al., 2005). Todo esto nos hace pensar que la transición del CoO puede ser débilmente de primer orden, con su forma simétrica, estrecha y afilada característica de este tipo de transiciones.

Es interesante añadir que la transición del MnO, en un principio fue caracterizada como de segundo orden, hasta que mediante la aplicación de tensiones se consiguió que desaparecieran de la muestra todos los dominios magnéticos salvo uno. Al utilizar dichas muestras con un único dominio magnético se reveló el carácter de la transición como primer orden (Woodfield B.F. et al., 1999). Esto nos hace pensar que, en el caso del CoO puede ocurrir lo mismo y que si tuviéramos las muestras con un solo tipo de dominio magnético el carácter de la transición sería indudablemente de primer orden. En un futuro intentaremos medir los dominios magnéticos de nuestras muestras para verificar su influencia en la caracterización de la transición de fase, lo que podría darnos un argumento más determinante para poder afirmar que la transición del CoO es débilmente de primer orden.

	$\alpha$	$t_{\max}-t_{\min}$ ( $T < T_N$ )	$t_{\min}-t_{\max}$ ( $T > T_N$ )	$R^2$
<b>Muestra 1</b>	+0.81±0.01	$2.7 \times 10^{-3} - 7.1 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-5} - 2.8 \times 10^{-3}$	0.9990
<b>Muestra 2</b>	+0.49±0.01	$1.3 \times 10^{-2} - 7.6 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-2}$	0.9988
<b>Muestra 3</b>	+0.27±0.01	$1.3 \times 10^{-2} - 7.6 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-2}$	0.9984

Tabla 5.6 Valores de los exponentes críticos y de las temperaturas reducidas utilizadas en el ajuste del calor específico de las tres muestras estudiadas del CoO.



#### **5.4.4 Conclusiones.**

Usando la calorimetría fotopiroeléctrica hemos medido simultáneamente la conductividad térmica, la difusividad térmica y el calor específico de varias muestras de NiO y de CoO en el entorno de su temperatura de transición. En el caso del NiO, el exponente crítico y el cociente de las amplitudes de las tres propiedades térmicas coinciden con las predicciones del modelo 3D-Heisenberg para monocristales antiferromagnéticos isótropos. Por otra parte, se ha encontrado que la agudeza del pico del calor específico del CoO en el entorno de la temperatura de transición depende fuertemente de la calidad del monocristal (de sus defectos, impurezas, *twinning* magnético...), por lo que se puede afirmar que cuanto más afilado sea el pico mayor es la calidad de la muestra. Para el cristal de más calidad se ha encontrado un exponente crítico anormalmente alto:  $\alpha=0.81$ . Este resultado indica que el comportamiento crítico del CoO no se puede incluir dentro de ninguna clase de universalidad y nos permite sugerir que su transición apunta a ser débilmente de primer orden. Es más, podemos comparar el caso del CoO con el del MnO, que reveló el carácter de su transición de primer orden al medir muestras con un solo dominio magnético, lo que nos sugiere que en el momento en que contemos con muestras de CoO con un solo dominio magnético se mostrará con claridad su transición de fase como una transición de primer orden.

## 5.5 Comportamiento crítico de las propiedades térmicas del $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$ .

### 5.5.1 Introducción.

El  $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$  es un material antiferromagnético cuyo comportamiento crítico ha sido ampliamente estudiado con diferentes técnicas (*Samuelsen E.J., 1973, Nordblad P. et al., 1983, Bucci C. et al., 1972*). Todas las referencias a este material en la literatura lo describen como un material perteneciente a la clase de universalidad correspondiente al modelo 2D Ising. Aunque no hay dudas sobre la naturaleza de su transición de fase, hemos realizado un estudio aplicando la técnica PPE a este material como elemento de verificación para probar cómo por medio de esta técnica se pueden analizar también muestras pertenecientes a la clase de universalidad 2D Ising.

El  $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$  pertenece al grupo espacial  $I4/mmm$ . El comportamiento bidimensional de este material surge porque la interacción de intercambio interplanar entre los espines es mucho mayor que la interacción interplanar y porque la interacción interplanar cancela la aproximación de campo medio. El exponente crítico del calor específico correspondiente al modelo 2D Ising toma el valor  $\alpha=0$ . Al ser dicho exponente nulo, la expresión (5.8), se puede aproximar a:

$$c = A \left| \log |t| \right| + B + Ct. \quad (5.17)$$

Esta es la expresión que utilizaremos para ajustar el comportamiento crítico del calor específico en este caso.

### 5.5.2 Resultados experimentales.

Hemos realizado medidas de la evolución en temperatura de las propiedades térmicas de este material en el entorno de su transición de fase. La conductividad térmica no presenta divergencia en la temperatura de transición, por lo que de nuevo podemos garantizar que el comportamiento crítico del inverso de la difusividad térmica y del calor específico vienen dados por expresiones análogas. El material utilizado tiene un espesor  $l=190 \mu\text{m}$  y la frecuencia a la que hemos realizado las medidas es  $f=22.5 \text{ Hz}$ , lo que nos garantiza trabajar en la zona lineal y tener un buen ratio entre la señal y el ruido.

En la figura (5.19) hemos representado mediante puntos los datos experimentales del inverso de la difusividad térmica obtenidos al realizar una medida en el entorno de la transición de fase cuya  $T_N=102$  K y mediante una línea roja el mejor ajuste obtenido con una expresión equivalente a la (5.17) para el inverso de la difusividad. La calidad del ajuste ( $R= 0.999$ ) indica que el modelo 2D Ising describe bien el carácter de esta transición. Además, los rangos de temperatura utilizados para realizar el ajuste son los suficientemente amplios para garantizar la fiabilidad del ajuste ya que por la rama izquierda nos hemos acercado a la temperatura de transición hasta  $t= 5\times 10^{-4}$  y por la rama derecha  $t= 1\times 10^{-3}$ .

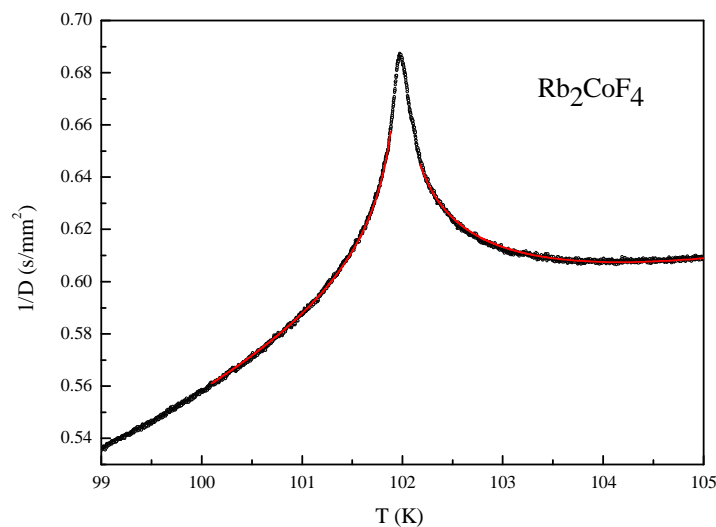


Fig. 5.19 Comportamiento del inverso de la difusividad con la temperatura del  $Rb_2CoF_4$  en el entorno de la temperatura de transición. Los puntos negros muestran los resultados experimentales y la línea es la representación del mejor ajuste obtenido.

En la figura (5.20) hemos realizado el mismo proceso para analizar el comportamiento crítico del calor específico en el entorno de la temperatura de transición. Vemos representados mediante puntos los resultados experimentales y con una línea el mejor ajuste realizado con la ecuación (5.17). Podemos apreciar que el calor específico presenta una señal un poco más ruidosa que la difusividad térmica, ya que ésta se obtiene directamente de la fase de la señal PPE y en el caso del calor específico debemos utilizar tanto la amplitud como la fase de la señal PPE, lo que introduce un ruido adicional, como hemos comentado anteriormente. Debido a la peor calidad de la medida, nos hemos acercado un poco menos la temperatura de transición al realizar el ajuste, llegando a  $t= 9\times 10^{-4}$  en la rama izquierda y a  $t= 2\times 10^{-3}$  en la rama derecha. El ajuste tiene gran calidad ( $R=0.994$ ) y por lo tanto reafirma la pertenencia de este material a la clase de universalidad 2D Ising.

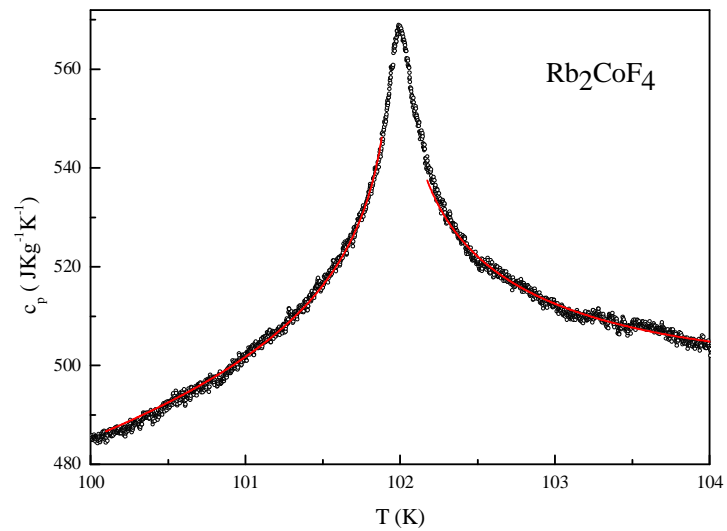


Fig. 5.20 Evolución del calor específico con la temperatura del  $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$  en el entorno de la temperatura de transición. Los puntos negros representan los resultados experimentales y las líneas son la representación del mejor ajuste obtenido.

### 5.5.3 Conclusión.

Con este análisis hemos demostrado la efectividad de la técnica fotopiroeléctrica para medir materiales cuyo comportamiento crítico se ajuste al modelo 2D Ising y cuyo parámetro crítico  $\alpha$  sea igual a 0.

## 5.6 Comportamiento crítico de la difusividad térmica del $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

### 5.6.1 Introducción.

Las transiciones de fase ferroeléctricas, en las que el material pasa de tener una polarización neta por debajo de la temperatura de transición a tener una polarización neta nula por encima de dicha temperatura, se producen como consecuencia de un desplazamiento relativo en los átomos de la celda generado por una transición estructural del material.

Hemos estudiado el comportamiento de la difusividad térmica del  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  con la técnica fotopiroeléctrica en el entorno de la transición que experimenta a 450 K. En esta transición de segundo orden, el material evoluciona de fase ferroeléctrica a fase paraeléctrica como consecuencia de la transición estructural generada por el paso de estructura trigonal con grupo espacial P3 a una estructura hexagonal con grupo espacial  $\bar{P}6$  (Landolt-Börnstein, 1982).

El  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , es un material ferroeléctrico uniaxial y por lo tanto también es piroeléctrico (ver apartado 3.1) y por ello ha sido objeto de estudio en los últimos años. Se han medido sus propiedades dieléctricas, ópticas, piroeléctricas y electromecánicas (Burns G., 1983, Koralewski M. y Molak A., 1999, Otto H.H. y Loster P, 1993; Yamada T. et al., 1972, Yue X. et al., 1998, Molak A. et al., 2007, Al-Mummar I.J. y Saunders G.A., 1986). Sin embargo, se han realizado pocos estudios de sus propiedades térmicas (Wu X. et al., 2005).

Anteriores trabajos sobre su transición de fase ferroeléctrica coinciden en que la teoría de Landau proporciona una buena descripción de dicha transición (Wadhawan V.K. 2000, Iwasaki H. et al., 1972), pero su comportamiento crítico se ha estudiado a través de la polarización espontánea (Iwasaki H. et al., 1972, Matsumoto K. et al., 1985) y de la susceptibilidad (Koralewski M. y Molak A., 1999), sin intentar obtener resultados a través del análisis de sus propiedades térmicas.

El objetivo que nos propusimos fue estudiar el comportamiento crítico de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica a través de la difusividad térmica obtenida mediante calorimetría fotopiroeléctrica. Probaremos la validez de la teoría de Landau para describir el comportamiento crítico de la fase ferroeléctrica. Respecto a la fase paraeléctrica, la teoría de grupo de renormalización establece que el comportamiento crítico de los materiales ferroeléctricos uniaxiales coincide con la clase de universalidad correspondiente al modelo de campo medio, cuyo exponente crítico toma el valor  $\alpha=0$ , pero necesita una corrección logarítmica (Folk R. y Moser G., 1993, Strukov B.A. et al., 1998). Se han realizado estudios en otros materiales ferroeléctricos como el TGS y el  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , en los

que se ha discutido la necesidad de añadir esta corrección logarítmica (*Strukov B.A. et al., 1998*), pero hasta ahora no se había analizado el caso del material que nos ocupa.

### 5.6.2 Resultados experimentales.

Hemos utilizado para nuestro estudio muestras monocristalinas de  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , crecidas con el método Czochralski, cortadas en láminas perpendiculares a las direcciones (100), (010) y (001) y con espesores aproximados de  $400 \mu\text{m}$ . En primer lugar realizamos varias medidas a temperatura ambiente en función de la frecuencia. Elegimos  $f=4 \text{ Hz}$  ya que a esta frecuencia nos encontramos en la zona lineal y el ratio señal-ruido es aceptable. Además, diversos resultados a frecuencias cercanas a la elegida muestran los mismos resultados.

Las medidas de difusividad de todas las muestras a temperatura ambiente dan un resultado de  $D= 0.31 \pm 0.01 \text{ mm}^2/\text{s}$ , lo que indica que es independiente de la dirección de corte de las muestras, es decir, no hemos encontrado anisotropía en la difusividad térmica. Utilizando los datos publicados del calor específico del  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (*Wu X. et al., 2005*) y los que hemos obtenido nosotros de la difusividad a temperatura ambiente, calculamos un valor de la conductividad térmica  $K= 0.75 \text{ W/mK}$ , que indica que el  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , es un mal conductor térmico. Es interesante destacar que se han encontrado resultados similares en otros materiales ferroeléctricos como el TGS (*Landolt H. y Böornstein R., 1961*) o el  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (*Oleaga A. et al., 2007*).

En la figura (5.21) mostramos el comportamiento de la difusividad en función de la temperatura en un rango amplio alrededor de la temperatura de la transición de fase.

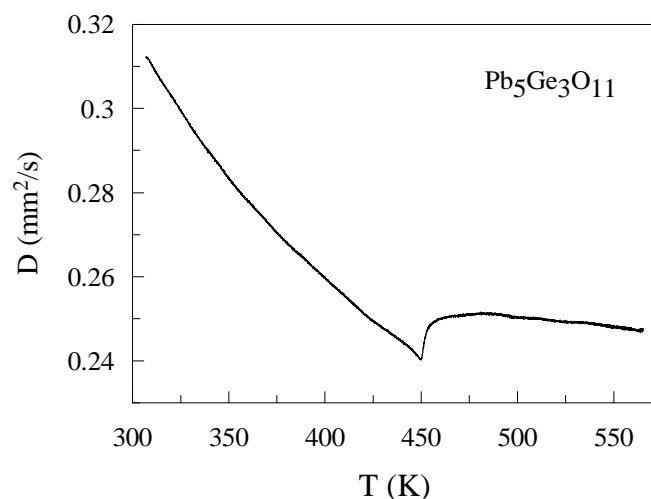


Fig. 5.21. Evolución de la difusividad con la temperatura de una de las muestras de  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ . El comportamiento de todas las muestras con diferentes orientaciones es similar.

Como ni la densidad del material, ni la conductividad térmica cambian significativamente en el entorno de la transición en estos materiales (Oleaga A. et al., 2007, Rizak V.M. et al., 1997) podemos afirmar que para este material el comportamiento crítico del calor específico es el mismo que el del inverso de la difusividad (ver ecuación 2.30). Una vez obtenido el comportamiento de la difusividad en un amplio rango de temperaturas, realizamos medidas más precisas justo alrededor de la transición, en el rango que utilizamos para ajustar  $1/D$  (Fig. 5.22). Encontramos un *rounding* que como ya comentamos en el capítulo 4, es inherente a las características de la muestra y no a la técnica.

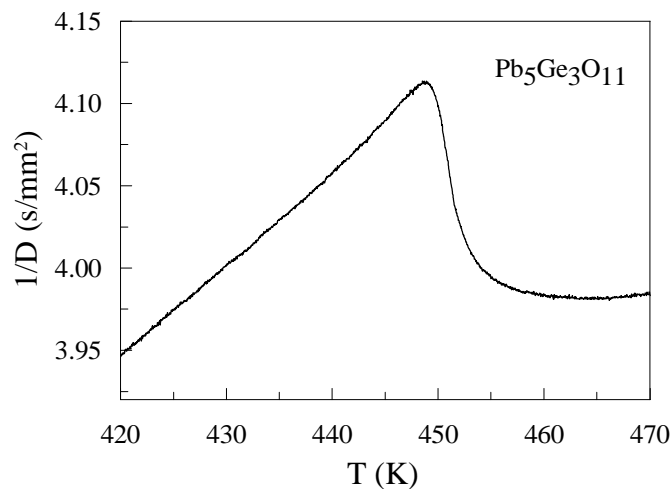


Fig. 5.22 Evolución de  $1/D$  con la temperatura alrededor de la transición ferroeléctrica.

### 5.6.3 Estudio de la fase ferroeléctrica.

Para realizar los ajustes en el caso de materiales ferroeléctricos (en la fase ferroeléctrica), se debe buscar la relación que tiene el calor específico con la temperatura. Abordamos el problema a través del análisis del campo medio en términos de la teoría de Landau, en la que consideramos el posible acoplamiento entre la polarización y las tensiones en un material ferroeléctrico uniaxial, lo que añade términos a la ecuación (5.12). Así, la densidad del potencial termodinámico de Landau se expresa como:

$$F = F_0 + \frac{\alpha\tau}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \frac{1}{2}cu^2 + ruP^2 + \dots, \quad (5.18)$$

siendo  $F_0$  el valor del potencial en la fase paraeléctrica,  $\alpha = \alpha\tau$ , donde  $\tau = T - T_C$ . El parámetro  $a$  está relacionado con la constante de Curie-Weiss,  $\beta$  y  $\gamma$  son coeficientes fenomenológicos que asumimos

que no dependen de la temperatura,  $c=c_{ijkl}$  representa al tensor elástico en notación compacta,  $u=u_{ij}$  es el tensor deformación y  $r=r_{ijkl}$  es el coeficiente electrostrictivo, de nuevo en notación compacta (Khoma M.M. et al., 1998).

A continuación minimizamos la energía libre respecto a la polarización  $P$  y la tensión  $u$ , para obtener el valor en equilibrio del parámetro de orden en la fase ferroeléctrica, de forma que podemos obtener la capacidad calorífica en la fase ferroeléctrica, que queda expresado como:

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_P = C_p^0 + \frac{a^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4A\tau}}, \quad (5.19)$$

siendo  $C_p^0$  la capacidad calorífica en la fase paraeléctrica y quedando definidos:

$$\beta' = \beta - \frac{2r^2}{c} \quad \text{y} \quad A = \frac{\gamma a}{\beta'^2}. \quad (5.20)$$

El término  $\Delta C_p = \frac{a^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4A\tau}}$  representa la contribución anómala a la capacidad calorífica y

debido a la relación entre el calor específico y el inverso de la difusividad ( $\Delta c_p = \frac{K}{\rho} \Delta \left( \frac{1}{D} \right)$ ) la

expresión del término anómalo del inverso de la difusividad térmica es:

$$\Delta \left( \frac{1}{D} \right) = p_1 \frac{T}{\sqrt{1-4p_2(T-T_0)}}, \quad (5.21)$$

donde  $p_1$  y  $p_2$  son parámetros ajustables, directamente relacionados con los parámetros que aparecen en la expansión de Landau.

Como viene siendo habitual (Strukov B.A. et al., 1998, Samulionis V. et al., 1999) para realizar los ajustes se le añade a este término anómalo (5.19) una contribución lineal de fondo que implica introducir la contribución de la red al calor específico anómalo en el entorno de la temperatura de transición. Utilizamos el mismo razonamiento para introducir un término lineal al inverso de la difusividad térmica anómala. Los resultados obtenidos se muestran en la figura (5.23). Podemos ver los datos experimentales (en círculos rojos), así como la representación del mejor ajuste obtenido (línea continua negra).



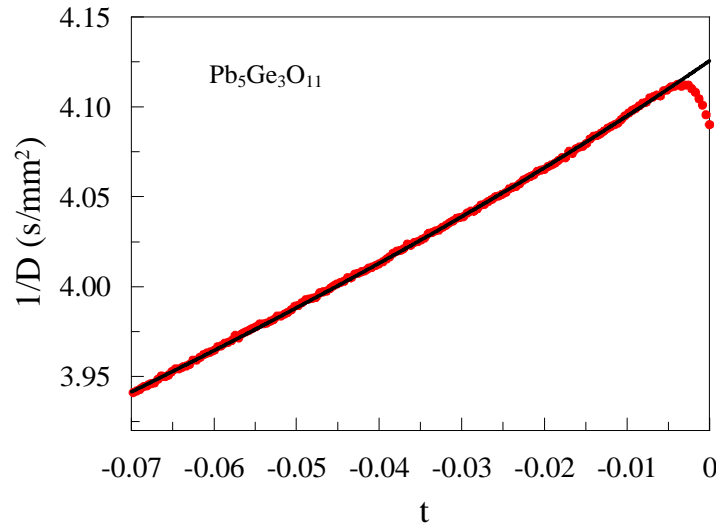


Fig. 5.23 Dependencia del inverso de la difusividad en función de la temperatura en la fase ferroeléctrica. Los círculos rojos son los datos experimentales y la línea continua representa el mejor ajuste encontrado.

Ajustando los resultados experimentales con la ecuación (5.21), encontramos que para el mejor ajuste obtenemos unos valores de  $p_1 = 713.74 \pm 0.14 \text{ s/Km}^2$  y  $p_2 = 0.005201 \pm 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; la calidad del mismo viene dada por  $R^2 = 0.99844$ . El rango de temperatura reducida ajustado es  $7.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-3}$ . Para validar los resultados de los parámetros obtenidos en el ajuste del inverso de la difusividad hemos calculado el parámetro  $\beta'$  que aparece en la expresión (5.19) y que contiene el parámetro fenomenológico de la teoría de Landau  $\beta$  y los parámetros de acoplamiento  $\beta'$  está relacionado con el parámetro del ajuste  $p_1$  mediante la expresión:

$$p_1 = \frac{a^2}{2\beta'K}, \quad (5.22)$$

donde  $a$  es una constante fenomenológica relacionada con la constante de Curie-Weiss. Utilizando el valor proporcionado por Koralewski (Koralewski M. y Molak A., 1999) de la constante de Curie-Weiss obtenemos que  $a = 9.67 \times 10^6 \text{ JmK}^{-1}\text{C}^{-2}$  y por lo tanto  $\beta' = 9.4 \times 10^{10} \text{ Jm}^5\text{C}^{-4}$ . De medidas de la polarización espontánea cerca de la temperatura crítica (Iwasaki H. et al., 1972) se han encontrado valores de  $\beta = 2.98 \times 10^{11} \text{ Jm}^5\text{C}^{-4}$ . Aunque nuestro  $\beta'$  es del mismo orden, su valor es algo menor, lo que podría indicar la necesidad de tener en cuenta el acoplamiento entre la polarización y las tensiones para obtener una descripción y conocimiento mejor de la transición.

También podemos obtener el valor del parámetro fenomenológico  $\gamma$  de la expansión de Landau, a partir de los valores de los parámetros  $p_2$  y  $\beta'$  utilizando la expresión:

$$p_2 = \frac{\gamma a}{\beta'^2}. \quad (5.23)$$

El valor obtenido es  $\gamma=4.7 \times 10^{12} \text{ Jm}^9\text{C}^{-6}$ . Esta es la primera vez que se evalúa este parámetro para este material. El resultado de  $\gamma$  es alto comparado por ejemplo con el logrado en el caso del  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (Oleaga A. et al., 2007) lo que indica que este término de la ecuación (5.19) también es importante en la expansión de Landau.

### 5.6.4 Estudio de la fase paraeléctrica.

En cuanto a la fase paraeléctrica, la teoría de grupo de renormalización establece que en el caso de materiales ferroeléctricos uniaxiales el comportamiento crítico del calor específico en el entorno de la temperatura de transición debe corresponder al modelo de campo medio ( $\alpha=0$ ) con una corrección logarítmica añadida (Folk R. y Moser G., 1993, Strukov B.A. et al., 1998), por lo que la expresión del término anómalo del calor específico se expresa como:

$$\Delta(c_p) = A \ln\left(\frac{T - T_0}{T_0}\right), \quad (5.24)$$

y teniendo en cuenta la relación entre el calor específico y el inverso de la difusividad (2.30) podemos escribir:

$$\Delta\left(\frac{I}{D}\right) = A_1 \ln\left(\frac{T - T_0}{T_0}\right), \quad (5.25)$$

siendo en este caso  $A_1$  el parámetro ajustable.

Hemos utilizado esta ecuación (5.25) para realizar el ajuste de la fase paraeléctrica, añadiendo, como en el caso anterior, un término lineal de fondo. Los datos experimentales y los ajustes se muestran en la figura (5.24).

El ajuste se ha realizado en el rango de temperaturas reducidas  $4.0 \times 10^{-2} - 6.7 \times 10^{-4}$  con una calidad del ajuste expresada mediante  $R^2 = 0.99544$  y el parámetro ajustable obtenido toma el valor  $A_1 = 0.038 \pm 0.001 \text{ s/mm}^2$ . La calidad del ajuste realizado permite reafirmar la validez de la teoría de grupo de renormalización en este caso.

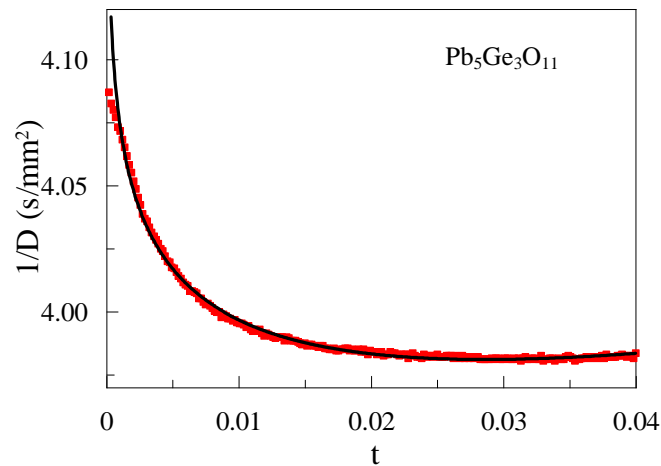


Fig. 5.24 Dependencia del inverso de la difusividad con la temperatura reducida en la fase paraeléctrica. En rojo se muestran los puntos experimentales y en negro el ajuste obtenido con el modelo que incluye la corrección logarítmica (5.25).

### 5.6.5 Conclusiones.

No hemos encontrado anisotropía en la conductividad térmica del  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , aunque presenta anisotropía en otras propiedades físicas como en la constante dieléctrica o en el índice de refracción (*Burns G. et al., 1983, Koralewski M. y Molak A., 1999*). Por otra parte, el comportamiento de la difusividad térmica en función de la temperatura sigue las pautas normales de los aislantes, que presentan un decrecimiento regular en la fase ferroeléctrica al alejarnos de la temperatura de transición y en la fase paraeléctrica hay un cambio en la pendiente mucho más suave.

En cuanto al comportamiento crítico, los resultados de los ajustes muestran que la fase ferroeléctrica se ajusta bastante bien a la teoría de Landau. En el caso de la fase paraeléctrica, se confirma que coincide con el modelo de campo medio con una corrección logarítmica, tal y como predice la teoría de grupo de renormalización para el caso de materiales ferroeléctricos uniaxiales, reflejando las fluctuaciones del parámetro de orden en las cercanías de la temperatura de transición.

Merece la pena comentar que las relaciones de escala deberían poder ser aplicadas tanto en la fase ferroeléctrica como en la paraeléctrica en el entorno de la temperatura de transición, obteniendo los mismo exponentes críticos en las dos fases, lo que implicaría la pertenencia de ambas ramas a una misma clase de universalidad, tal y como ocurre en los casos de las transiciones magnéticas. Sin embargo, en los casos de las transiciones ferroeléctricas, en general no se pueden ajustar ambas ramas a un mismo comportamiento. Estimamos que es necesario un desarrollo teórico que describa el comportamiento crítico de estas transiciones ferroeléctricas para aclarar esta interesante diferencia.

## 5.7 Comportamiento crítico de la difusividad térmica del $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

### 5.7.1 Introducción.

Las propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas de la familia de ferroeléctricos uniaxiales  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  han sido un interesante objeto de estudio. En el diagrama de fases (temperatura versus composición  $x$ ) de esta familia de materiales (*Gommonai A.V. et al., 1981*) observamos la presencia de un punto de Lifshitz en  $x=0.28$  y un punto tricrítico en  $x=0.60$ . En un punto de Lifshitz convergen tres líneas de coexistencia de fases: la curva de coexistencia de las fases paraeléctrica y ferroeléctrica, y las curvas que separan la fase inconmensurable de las fases paraeléctrica y ferroeléctrica respectivamente (Fig.5.25). La existencia de estos puntos es la razón por la que el comportamiento crítico de estos compuestos no responde al modelo de campo medio (*Vysochanskii Y.M. et al., 2000*). La presencia de un punto de Lifshitz aumenta la fluctuación del parámetro de orden, lo que implica una desviación de los exponentes críticos de los valores de campo medio, llevando por ejemplo al exponente crítico del calor específico  $\alpha$ , de  $\alpha=0$  a  $\alpha=1/4$  en sistemas con interacciones de corto alcance. Por otra parte, en los materiales ferroeléctricos con interacciones dipolares fuertes, como ocurre en esta familia, las fluctuaciones están fuertemente reducidas, y este hecho hace que el exponente crítico pueda tener un valor tal que  $\alpha=1/6$  (*Folk R., 1999*). Las fluctuaciones también están fuertemente reducidas cuando aparece un punto tricrítico en el diagrama de fases. En este caso, los resultados de la teoría de grupo de renormalización indican que  $\alpha=0.5$  con pequeñas correcciones logarítmicas (*Folk R. y Moser G., 1993, Abdel-Hady A. y Folk R., 1996, Folk R., 1999*). Las fluctuaciones del parámetro de orden no son la única justificación de la desviación de los valores de los exponentes críticos del modelo de campo medio en estas transiciones de segundo orden. Estas desviaciones también pueden deberse a defectos puntuales, como se ha visto en el caso de transiciones estructurales y ferroeléctricas. Se ha demostrado teóricamente que los defectos puntuales pueden contribuir a que haya anomalías en varias propiedades físicas cerca de las transiciones de fase ferroeléctricas ya que dichos defectos pueden inducir perturbaciones de largo alcance en el parámetro de orden (*Isaverdiyev A.A. et al., 1989, Isaverdiyev A.A. et al., 1991 a y b*). El comportamiento crítico de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica de esta familia se ha estudiado mediante el análisis de medidas del calor específico, de la birrefringencia óptica, de la constante dieléctrica y de la velocidad ultrasónica (*Vysochanskii Y.M. et al., 2000, Folk R. y Moser G., 1993, Abdel-Hady A. y Folk R., 1996, Folk R., 1999, Isaverdiyev A.A. et al., 1989, Isaverdiyev A.A. et al., 1991 a, b, Vysochanskii Y.M. et al., 1993, Samulionis V. et al., 1999*). En general, la fase ferroeléctrica se describe bien mediante la teoría

de Landau. Sin embargo los exponentes críticos que describen el comportamiento de la transición en la fase paraeléctrica no se ajustan a los predichos por la aproximación de campo medio. Esto puede ser debido, tal y como apuntan algunos resultados experimentales (Vysochanskii Y.M. et al., 2000, Samulionis V. et al., 1999) a la cercanía del punto de Lifshitz y del punto tricrítico en el diagrama de fase. Pese a los numerosos intentos, aún no se ha encontrado la forma de describir el comportamiento crítico de estas transiciones de fase.

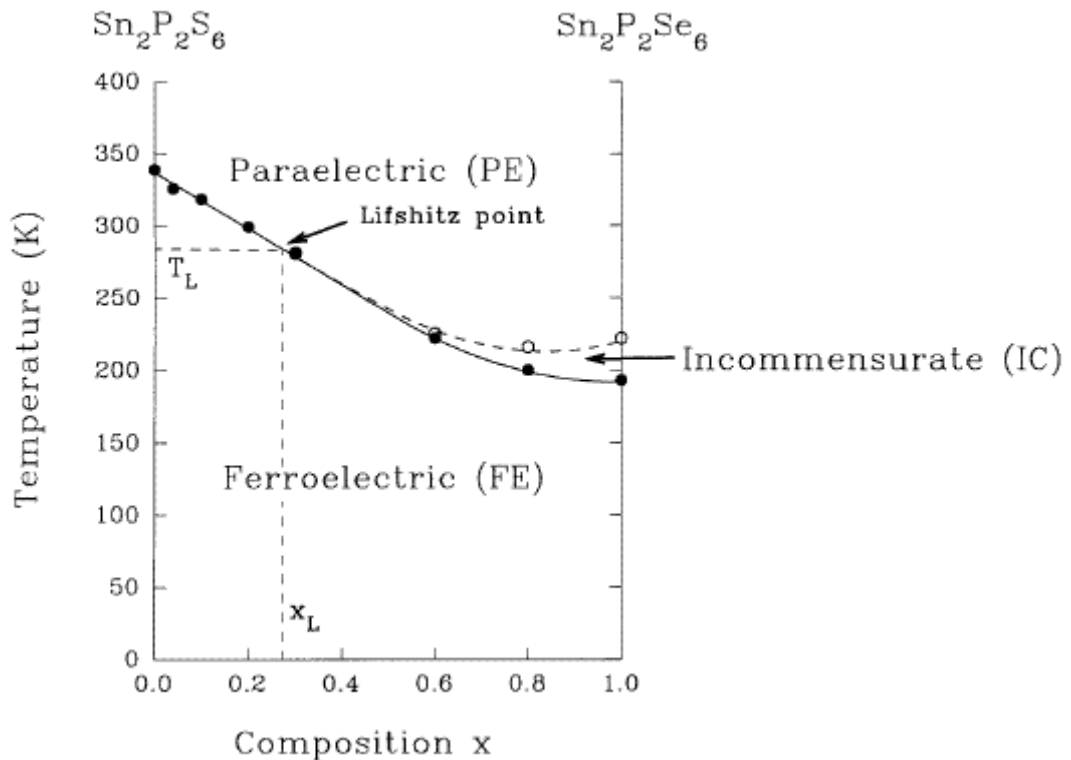


Fig. 5.25 Diagrama de fases de la familia  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (Eijt S.W.H. et al., 1998).

### 5.7.2 Resultados experimentales.

Con el objetivo de establecer la validez de los modelos teóricos a partir del comportamiento crítico de las propiedades térmicas del  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , hemos medido varias muestras monocristalinas de dicho material y hemos analizado el comportamiento de las propiedades térmicas en el entorno de la transición de fase ferroeléctrica.

El  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  presenta estructura monoclinica en su fase ferroeléctrica y pertenece al grupo puntual  $m$ , mientras que en la fase paraeléctrica su grupo puntual es monoclinico  $2/m$  (Rizak V.M. et al., 1989). Utilizando la notación estándar los parámetros de red de este material son  $a=9.375 \text{ \AA}$ ,  $b=7.488$

$\text{\AA}$  y  $c=6.513 \text{ \AA}$  y el ángulo  $\beta=91.15^\circ$ . En la fase ferroeléctrica, el vector polarización está contenido en el plano formado por los ejes  $\vec{a}$  y  $\vec{c}$ , con un ángulo de desviación respecto al eje  $\vec{a}$  de  $13^\circ$ .

En primer lugar, hemos realizado medidas de la difusividad térmica a temperatura ambiente de tres muestras cortadas perpendicularmente al eje  $\vec{a}$  la primera, al eje  $\vec{b}$  la segunda y perpendicularmente al plano formado por los ejes  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  la tercera, que llamaremos en lo sucesivo muestras X, Y y Z respectivamente, y obteniendo en cada caso los siguientes valores de la difusividad:  $D_x = 0.39 \pm 0.01 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $D_y = 0.25 \pm 0.01 \text{ mm}^2/\text{s}$  y  $D_z = 0.33 \pm 0.01 \text{ mm}^2/\text{s}$ . A continuación hemos efectuado medidas en función de la temperatura en un rango amplio en el entorno de la  $T_C$ . Los resultados se muestran en la figura (5.26) donde se observa una clara anisotropía en las distintas orientaciones, que permanece al realizar medidas en función de la temperatura, fenómeno que también se ha observado en otros materiales, como el TGS.

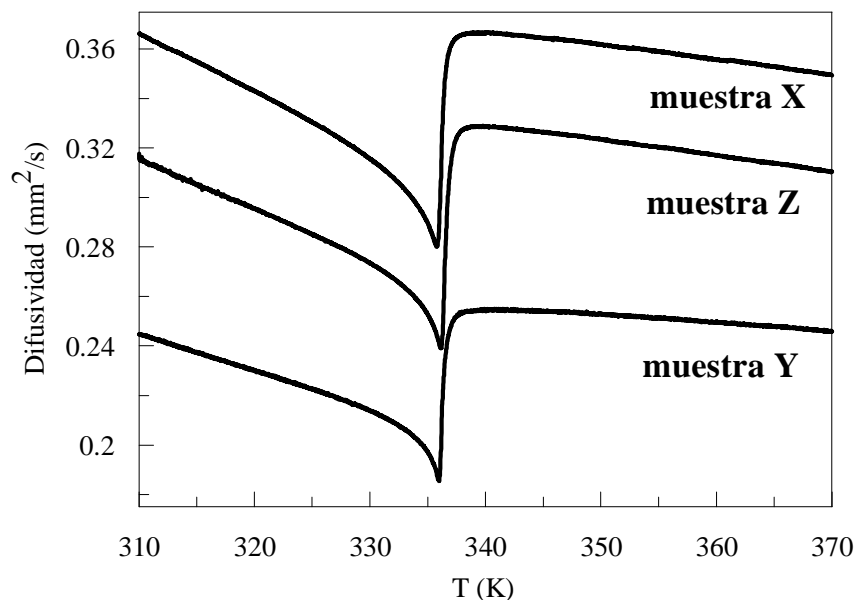


Fig. 5.26 Dependencia de la difusividad térmica con la temperatura de las muestras X, Y y Z.

En los tres casos se obtiene un pico en la difusividad a 336 K que indica la transición de la fase ferroeléctrica a baja temperatura a la fase paraeléctrica a altas temperaturas. La forma de las curvas obtenidas de las muestras X y Z son muy similares, mientras que la forma de la curva correspondiente a la muestra Y es algo diferente de las otras dos. La anisotropía que hemos encontrado a temperatura ambiente se mantiene en todo el rango de temperaturas estudiado. Podemos observar en todos los casos un pequeño *rounding* en la temperatura de transición, que como ya hemos comentado es inherente a las muestras y no a la técnica.

Tal y como ocurría en el caso del material ferroeléctrico  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (apartado 5.6), al medir la conductividad térmica del material, no encontramos anomalías en el entorno de la temperatura de transición (Fig. 5.27), lo que nos permite de nuevo afirmar que el comportamiento crítico del calor

específico y del inverso de la difusividad térmica va a ser el mismo y que por tanto comparten el exponente crítico. Como ya hemos comentado, las medidas obtenidas de la difusividad térmica con la técnica PPE tienen menos ruido que las del calor específico, por lo que utilizaremos el comportamiento de  $1/D$  para analizar el carácter de la transición de fase.

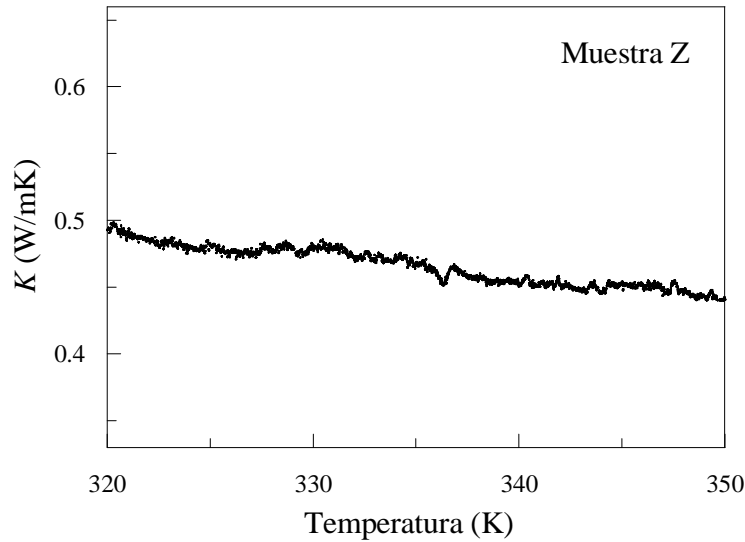


Fig. 5.27 Evolución de la conductividad térmica con la temperatura de la muestra Z en el entorno de la temperatura de transición.

### 5.7.3 Estudio de la fase ferroeléctrica.

Utilizamos de nuevo la teoría de Landau para explicar el comportamiento de la fase ferroeléctrica, añadiendo los términos necesarios para tener en cuenta los posibles acoplamientos entre la polarización y las tensiones presentes en un material ferroeléctrico uniaxial, con lo que el potencial termodinámico se expresa de nuevo mediante la ecuación (5.18). Realizando el mismo razonamiento que en el caso del  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , obtenemos que la componente anómala del comportamiento del inverso de la difusividad se describe con la ecuación (5.21). En la figura (5.28) podemos ver el comportamiento del inverso de la difusividad de las tres muestras analizadas. Los símbolos rojos son los datos experimentales y la línea representa el mejor ajuste obtenido utilizando la ecuación (5.21), una vez que hemos considerado la contribución lineal de fondo tal y como describimos en el apartado anterior. En la tabla (5.3) aparecen los coeficientes más relevantes del ajuste.

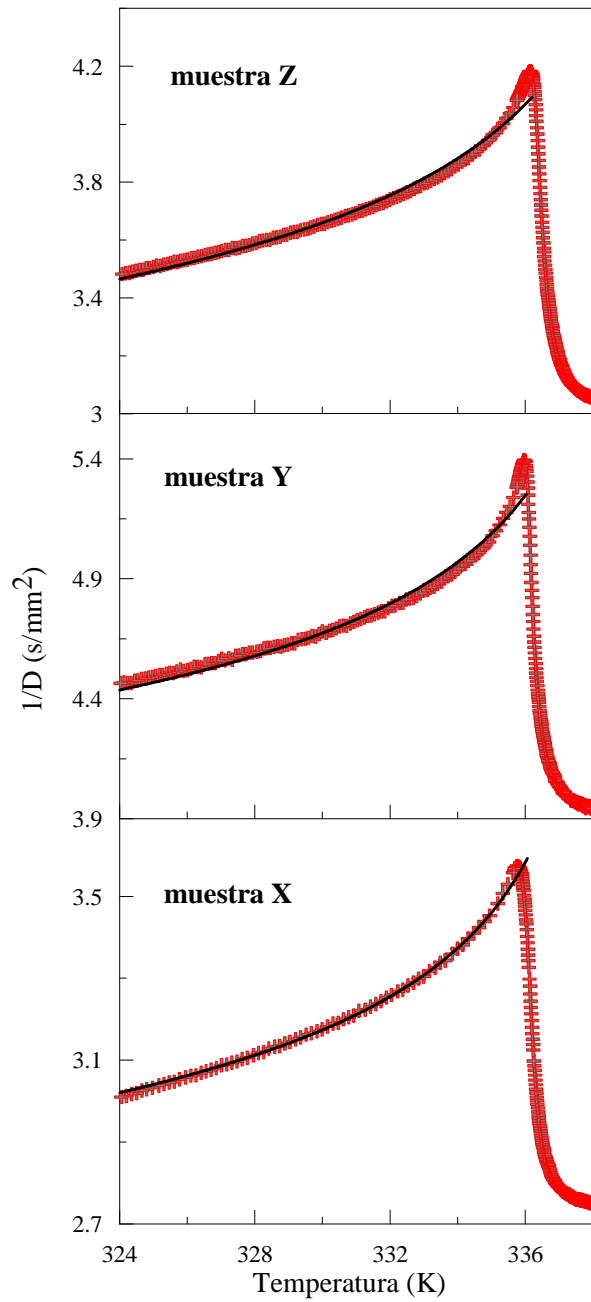


Fig. 5.28 Evolución del inverso de la difusividad térmica en función de la temperatura de las tres muestras analizadas. Los símbolos rojos representan los puntos experimentales. La línea negra es el mejor ajuste obtenido de la fase ferroeléctrica utilizando el modelo de Landau.

	Muestra Z	Muestra Y	Muestra X
$p_1$ (mm <sup>2</sup> /s)	$3321.83 \pm 4.12$	$4258.26 \pm 7.11$	$2566.73 \pm 1.63$
$p_2$ (K <sup>-1</sup> )	$0.0512 \pm 0.0002$	$0615 \pm 0.0003$	$0.0785 \pm .0002$
Rango ajustado	$3.2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$
$R^2$	0.99218	0.98846	0.99905

Tabla 5.7 Resultados del ajuste del inverso de la difusividad utilizando el modelo de Landau para la fase ferroeléctrica.



Los resultados obtenidos muestran que la fase ferroeléctrica se comporta de acuerdo con la teoría de Landau, aunque en el caso de la muestra Z la coincidencia no es muy buena.

Cerca de la temperatura de transición observamos que los puntos experimentales tienen valores más altos que la línea que representa el mejor ajuste encontrado. Esto puede ser debido a algunas contribuciones que no hemos tenido en cuenta en el modelo teórico, como las contribuciones de las fluctuaciones del parámetro de orden y la presencia de defectos. Los defectos son responsables de la aparición de un rounding en las anomalías de las propiedades físicas cerca de la temperatura de transición, pero hay trabajos (*Isaverdiev A.A. et al., 1991*) que demuestran que los defectos de carga en los materiales ferroeléctricos pueden generar anomalías incluso mayores. Esto es debido a que en el caso de los materiales ferroeléctricos uniaxiales, en los que hay un único eje de polarización espontánea, los defectos de carga crean perturbaciones de largo alcance del parámetro de orden (que en este caso es la polarización) lo que impide que la transición pueda ser descrita por el modelo de campo medio.

Para comprobar la validez de los parámetros obtenidos en el ajuste del inverso de la difusividad hemos calculado el valor del parámetro  $\beta'$  que aparece en la ecuación del calor específico (5.19). Utilizando el valor de  $a$  obtenido de la literatura (*Khoma M.M., 1998*)  $a=1.6 \times 10^6 \text{ JmK}^{-1}\text{C}^{-2}$  y la relación (5.20) obtenemos los valores de  $\beta'$  de cada una de las muestras:  $\beta'_x=8.5 \times 10^8 \text{ Jm}^5\text{C}^{-4}$  en el caso de la muestra X, para la muestra Y,  $\beta'_y=6.4 \times 10^8 \text{ Jm}^5\text{C}^{-4}$  y la muestra Z proporciona un valor de  $\beta'_z=7.0 \times 10^8 \text{ Jm}^5\text{C}^{-4}$ . Estos resultados son bastante cercanos a los encontrados en trabajos previos (*Samulionis V. et al., 1999, Khoma M.M. et al., 1998*) en los que se ha obtenido el parámetro midiendo otras propiedades físicas. La diferencia en los valores del parámetro de las tres muestras no es suficiente para obtener una conclusión definitiva sobre la anisotropía de las propiedades térmicas del material. Es más, el valor que podemos obtener del parámetro fenomenológico  $\gamma$  a partir de los parámetros  $p_2$  y  $\beta'$  relacionados mediante la ecuación (5.23),  $\gamma=2.3 \times 10^{10} \text{ Jm}^9\text{C}^{-6}$  es bastante cercano al valor  $\gamma=3.5 \times 10^{10} \text{ Jm}^9\text{C}^{-6}$  encontrado en la literatura (*Vysochanskii Yu. et al., 1991*). Esto implica que la teoría de Landau describe bien la fase ferroeléctrica y que los órdenes de magnitud de los resultados coincide bastante bien con otros resultados obtenidos a través del estudio de otras propiedades físicas.

#### 5.7.4 Estudio de la fase paraeléctrica.

Para comprobar la validez de la teoría de grupo de renormalización en la interpretación del comportamiento crítico de esta transición, hemos ajustado también los datos obtenidos de la fase paraeléctrica utilizando funciones correspondientes a diferentes modelos (*Vysochanskii Yu.M. et al., 2000, Abdel-Hady A. y Folk R., 1996, Vysochanskii Yu.M. et al., 1993, Vysochanskii Yu.M. et al., 1995*).

El primero corresponde a un comportamiento anómalo del inverso de la difusividad térmica expresado por:

$$\Delta\left(\frac{1}{D}\right) = A_1 \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^{-\alpha} \quad (5.26)$$

donde  $\alpha=0.5$ . Este comportamiento corresponde con la teoría *square root power*, obtenida al incluir las fluctuaciones de primer orden.

En la segunda expresión, dada por:

$$\Delta\left(\frac{1}{D}\right) = A_2 \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^{-0.5} \left| \ln\left(\frac{T - T_0}{T_0}\right) \right|^\beta, \quad (5.27)$$

se introduce un término de corrección logarítmico, con el que introducimos la posibilidad de una atenuación en las fluctuaciones en el parámetro de orden. Este efecto habría reducido el valor de  $\alpha$  en la ecuación (5.26) en el caso de estar presente.

Por último, tenemos también en cuenta la posible superposición de fluctuaciones del parámetro de orden y la contribución de los defectos al comportamiento del inverso de la difusividad (*Isaverdiev A.A. et al., 1989, Isaverdiev A.A. et al., 1991*), quedando una expresión:

$$\Delta\left(\frac{1}{D}\right) = A_3 \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^{-0.5} + B \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^{-1.5}. \quad (5.28)$$

En los tres casos añadimos una contribución lineal que representa el comportamiento no singular de la función y lo restamos del comportamiento experimental obtenido, quedándonos sólo con la contribución anómala.

En la figura (5.29) hemos representado los puntos experimentales (símbolos rojos) y los mejores ajustes obtenidos (líneas negras) con las ecuaciones (5.26) y (5.28). Los recuadros superiores muestran en escala logarítmica de la temperatura reducida la zona más cercana a la transición. En el eje vertical de estos recuadros está representado el inverso de la difusividad al que se le ha sustraído la contribución lineal de fondo. Estas gráficas permiten apreciar la discrepancia entre los ajustes (líneas continuas) y los datos experimentales (en símbolos rojos). Sólo al realizar una representación de este tipo se ve claramente cómo los ajustes no encajan con la curvatura de los datos experimentales. En la tabla (5.8) aparecen los parámetros de los ajustes de los tres modelos mencionados, correspondientes a las ecuaciones (5.26), (5.27) y (5.28) respectivamente.

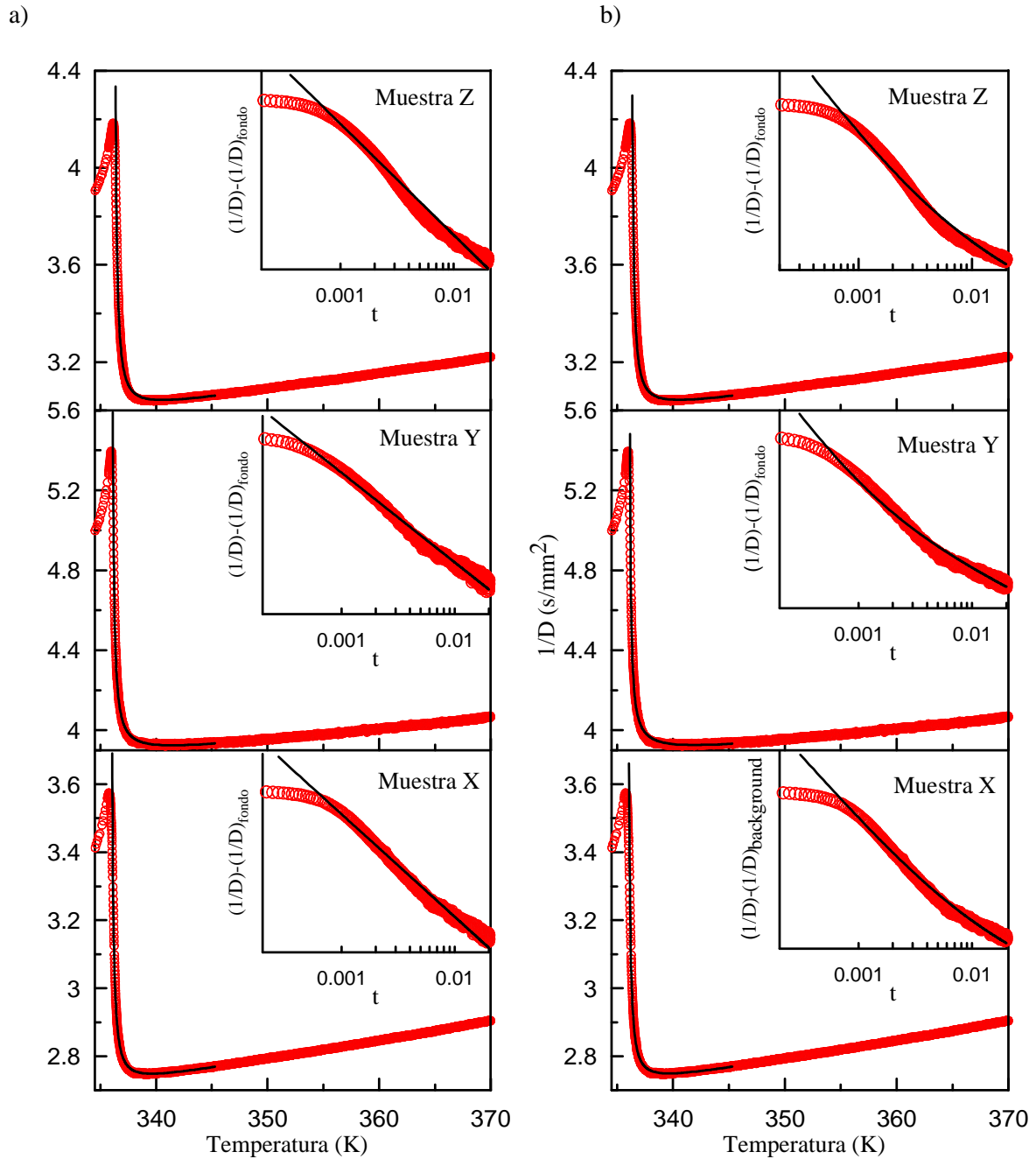


Fig. 5.29 Representación de la dependencia del inverso del inverso de la difusividad térmica con la temperatura de la fase paraeléctrica. Los símbolos rojos representan los puntos experimentales. Las líneas negras corresponden con el mejor ajuste obtenido en cada caso. a) Ajuste con la ecuación (5.26) correspondiente al modelo que incluye fluctuaciones en primer orden. b) Ajuste con la ecuación (5.28) referida al modelo que tiene en cuenta tanto las fluctuaciones como los defectos. En los cuadros pequeños está representada el inverso de la difusividad, a la que se le ha sustraído el valor lineal de fondo, en función de la temperatura reducida en escala logarítmica respecto a la temperatura reducida, en el entorno de la temperatura de transición, para poder apreciar la falta de concordancia entre los ajustes y los datos experimentales en esa zona.

		Muestra Z	Muestra Y	Muestra X
Eq. (5.26)	A <sub>1</sub> (mm <sup>2</sup> /s)	9×10 <sup>-5</sup> ± 3.2×10 <sup>-6</sup>	3.913×10 <sup>-4</sup> ± 8.6×10 <sup>-6</sup>	3.438×10 <sup>-5</sup> ± 1.0×10 <sup>-7</sup>
	α	1.278 ± .005	1.047 ± .003	1.355 ± .003
	Rango ajustado	6.8×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>	5×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>	6.8×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0.986	0.991	0.992
Eq. (5.27)	A <sub>2</sub> (mm <sup>2</sup> /s)	8.42×10 <sup>-7</sup> ± 5.3×10 <sup>-8</sup>	1.019×10 <sup>-5</sup> ± 4.3×10 <sup>-7</sup>	2.11×10 <sup>-7</sup> ± 1.1×10 <sup>-9</sup>
	B	5.18 ± .03	3.80 ± .02	5.69 ± .02
	Rango ajustado	6.8×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>	5×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>	6.8×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0.989	0.993	0.994
Eq. (5.28)	A <sub>3</sub> (mm <sup>2</sup> /s)	3.25×10 <sup>-3</sup> ± 6×10 <sup>-5</sup>	8.42×10 <sup>-3</sup> ± 6×10 <sup>-5</sup>	1.40×10 <sup>-3</sup> ± 5×10 <sup>-5</sup>
	B (mm <sup>2</sup> /s)	1.62×10 <sup>-5</sup> ± 1×10 <sup>-7</sup>	9.51×10 <sup>-6</sup> ± 8×10 <sup>-8</sup>	1.148×10 <sup>-5</sup> ± 5×10 <sup>-8</sup>
	Rango ajustado	6.8×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>	5×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>	6.8×10 <sup>-4</sup> - 2.7×10 <sup>-2</sup>
	R <sup>2</sup>	0.981	0.983	0.99

Tabla 5.8 Resultados de los ajustes del inverso de la difusividad térmica utilizando los modelos dados por la ecuaciones (5.26), (5.27) y (5.28).

Los resultados obtenidos a partir de los ajustes realizados con las ecuaciones (5.26), (5.27) y (5.28) confirman que el comportamiento crítico del inverso de la difusividad no coincide con el comportamiento descrito por el modelo de campo medio porque para las tres muestras obtenemos conjuntos de parámetros que no corresponden a dicho modelo.

Si la causa principal de la desviación del modelo de campo medio fueran las fluctuaciones en primer orden, el ajuste realizado con la ecuación (5.26) habría proporcionado un valor de  $\alpha=0.5$ , pero en la tabla (5.8) podemos ver que los mejores ajustes en ella representados implican valores de  $\alpha=1.35$  en la muestra X,  $\alpha=1.05$  para la muestra Y y  $\alpha=1.27$  en el caso de la muestra Z. Estos valores están muy alejados del valor teórico. Además en la figura (5.29) se aprecia cómo el ajuste no se adapta bien a la curvatura de los datos experimentales.

Por otra parte, las correcciones logarítmicas tienen sentido cuando el valor de  $\alpha$  obtenido en el ajuste es menor que 0.5 debido a que las fluctuaciones disminuyen por diversos efectos como por ejemplo debido a la presencia de fuerzas dipolares fuertes. Con los altos valores de  $\alpha$  obtenidos al ajustar la ecuación (5.26) y que carecen de validez física, no tendría sentido aplicar la ecuación (5.27). Para verificarlo hemos mostrado en la tabla (5.8) los parámetros de dichos ajustes y aunque la calidad de los mismos es buena, los altos valores de  $\beta$  carecen de sentido físico. Diversos cálculos teóricos determinan que la corrección logarítmica es aplicable si el valor del parámetro se mantiene entre valores  $0.1 < \beta < 0.33$  (Folk R. y Moser G., 1997, Abdel-Hady A., 1996), valores muy alejados de los obtenidos para la muestra X,  $\beta=6.2$ , la muestra Y,  $\beta=3.81$  y la muestra Z,  $\beta=4.65$ .

El ajuste realizado considerando la ecuación (5.28) en la que las desviaciones consideradas respecto al comportamiento descrito por el modelo de campo medio son tanto las fluctuaciones del parámetro de orden como la presencia de defectos es bastante bueno. Los valores de los parámetros sugieren que la presencia de defectos adquiere importancia en las cercanías de la temperatura crítica.

### **5.7.5 Conclusiones.**

A partir de los resultados de la difusividad térmica a temperatura ambiente, calculamos los valores de la conductividad térmica, utilizando la ecuación (2.30) y los datos del calor específico necesarios (Vysochanskii Yu.M. et al., 1993). Los valores obtenidos de las muestras medidas son:  $K_x=0.68$  W/mK,  $K_y=0.44$  W/mK,  $K_z=0.58$  W/mK. Estos valores son bastante bajos e indican que el material no es un buen conductor térmico y que presenta una importante anisotropía en la conductividad térmica.

La fase ferroeléctrica se ajusta al modelo de Landau. En referencia a la fase paraeléctrica, los ajustes realizados en el apartado anterior confirman que el comportamiento crítico no concuerda con el modelo de campo medio. Los resultados de los ajustes nos indican que el carácter de la fase paraeléctrica puede ser explicado sólo si tenemos en cuenta tanto las fluctuaciones del parámetro de orden como la contribución de los defectos cristalinos, siendo estos de especial importancia en el entorno de la temperatura de transición.



# Capítulo 6

## Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis ha consistido en desarrollar al máximo las posibilidades que ofrece la técnica fotopiroeléctrica para el estudio de transiciones de fase de materiales sólidos. Se han analizado los efectos que podían alterar la señal PPE debido a la influencia de la grasa de acoplamiento térmico empleada para poner en contacto las muestras y el detector, de los ruidos electrónicos, de la influencia del medio que rodea a la muestra en las medidas, de la influencia de la naturaleza piezoeléctrica del detector y de la calidad de las muestras utilizadas. Esto nos ha permitido optimizar las medidas realizadas.

La mayor contribución realizada para mejorar la operatividad de la técnica PPE ha consistido en la ampliación del rango de temperaturas en el que poder realizar medidas. La adaptación de un criostato convencional para realizar medidas PPE desde los 10 K a los 300 K ha abierto un nuevo horizonte para poder estudiar mediante esta técnica transiciones de fase de materiales que hasta ahora no se habían podido medir. Los problemas encontrados debidos a las vibraciones producidas por el motor de refrigeración del criostato serán solucionados en un futuro próximo con la adquisición de un nuevo criostato con el que se reducirán las vibraciones en el detector.

Con el objetivo de alcanzar temperaturas superiores a los 400 K, se ha realizado un diseño y posterior montaje de un calorímetro, con el que hemos conseguido medir en el rango de temperaturas de los 400 K a los 700 K. El diseñar un calorímetro expresamente para realizar medidas PPE nos ha permitido evitar muchos de los problemas que pueden surgir en un equipo comercial, con lo que hemos dotado a nuestro laboratorio de un equipo sencillo, preciso y de bajo mantenimiento apto para

realizar medidas PPE. Al comenzar a trabajar en este diseño nuestro objetivo fue hacerlo operativo hasta la máxima temperatura posible. Fuimos resolviendo diversos problemas hasta que obtuvimos una señal de alta calidad a temperaturas superiores a 400 K. Actualmente, el nuevo calorímetro no está preparado para medir por encima de los 700 K. Este límite nos lo marcan los contactos eléctricos realizados entre los electrodos del detector y los cables que conducen la señal al *lock-in*. Después de haber intentado, o bien encontrar un producto que nos permitiera mantener dichos contactos a temperaturas superiores a los 700 K, o bien buscar otra forma (por ejemplo por medios mecánicos) de realizar los contactos eléctricos, no hemos podido superar este escollo y dejamos el problema planteado para trabajos futuros.

Con los sistemas de medida habilitados para realizar medidas PPE de los que disponemos en nuestros laboratorios hemos realizado estudios de las transiciones de fase de diversos materiales y hemos obtenido información sobre sus propiedades térmicas que han permitido caracterizar dichas transiciones de fase y añadir nuevos conocimientos sobre sus propiedades físicas. Veamos un pequeño resumen:

- Hemos analizado las tres transiciones de fase del material antiferromagnético  $\text{KMnF}_3$ . Este material sufre una transición de fase estructural a 186.6 K, pasando de tener una estructura tetragonal a una cúbica a temperaturas mayores que la temperatura de transición. A 81 K hemos encontrado otra transición de fase de primer orden con una histéresis de 1.5 K en la que el material pasa de tener una estructura tetragonal a otra ortorrómbica. Por último, hemos estudiado la transición magnética y estructural que presenta el  $\text{KMnF}_3$  a 86.6 K resultando que dicha transición pertenece a la clase de universalidad descrita por el modelo 3D Heisenberg y confirmando que la presencia de la transición estructural a la misma temperatura no afecta a los exponentes críticos del material.
- El estudio realizado de la familia de manganitas con estructura perovskita nos ha servido para confirmar que no todos los materiales de esta familia pertenecen a la misma clase de universalidad. El  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$  y  $\text{NdMnO}_3$  pertenecen a la clase de universalidad 3D Heisenberg, mientras que el  $\text{SmMnO}_3$  pertenece a la clase de universalidad 3D XY. Esta diferencia puede estar relacionada con el hecho de que los tres primeros materiales tienen estructura antiferromagnética de tipo A, mientras que el  $\text{SmMnO}_3$  presenta estructura antiferromagnética incommensurable. Queda para un futuro próximo el estudio de las transiciones de fase de los siguientes materiales de esta familia ( $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{GdMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ ,...) con temperaturas de transición aún más bajas, lo que permitirá correlacionar las estructuras cristalinas y magnéticas con las clases de universalidad.



- El estudio realizado sobre el CoO y el NiO ha permitido arrojar algo de luz sobre ciertas cuestiones todavía controvertidas sobre las transiciones de fase de los monóxidos magnéticos de metales de transición. La transición del NiO, de segundo orden, coincide con la clase de universalidad correspondiente al modelo 3D Heisenberg, que describe perfectamente a los materiales antiferromagnéticos isótropos. En el caso del CoO, hemos visto cómo la calidad de las muestras utilizadas puede generar confusión al intentar conocer la naturaleza de su transición de fase. No hemos incluido su comportamiento crítico dentro de ninguna clase de universalidad y hemos abierto la cuestión sobre hasta qué punto algunas transiciones de fase caracterizadas como de segundo orden pueden estar erróneamente caracterizadas debido a la insuficiente calidad de las muestras utilizadas. En nuestro caso, la excelente calidad de las muestras estudiadas nos ha permitido atisbar la posibilidad de que la transición del CoO sea débilmente de primer orden, cosa que no se había visto anteriormente. En un futuro estudiaremos cómo la presencia de varios monodominios magnéticos en este tipo de muestras puede afectar a la caracterización de su transición de fase.
- Hemos añadido las medidas realizadas al material antiferromagnético  $\text{Rb}_2\text{CoF}_4$ , cuya clase de universalidad 2D Ising es bien conocida, para verificar la capacidad de reconocer este tipo de transiciones con la técnica PPE. El resultado ha sido totalmente satisfactorio ya que nuestro análisis nos ha conducido, sin ningún tipo de duda, al modelo 2D Ising, por lo que podemos asegurar que futuras medidas de materiales que pertenezcan a esta clase de universalidad podrán ser caracterizadas con esta técnica.
- Hemos caracterizado las transiciones de fase de dos materiales ferroeléctricos, el  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  y el  $\text{Sn}_2\text{S}_2\text{P}_6$ .
  - En el caso del  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  hemos visto cómo el material no presenta anisotropía en la conductividad térmica y su fase ferroeléctrica se ajusta razonablemente a la teoría de Landau para transiciones de fase de segundo orden. En cuanto a la fase paraeléctrica, hemos confirmado que puede ser descrita por el modelo de campo medio con una corrección logarítmica, verificando las predicciones de la teoría de grupo de renormalización para el caso de materiales ferroeléctricos uniaxiales.
  - La teoría de Landau ha resultado adecuada para describir la evolución de la fase ferroeléctrica del  $\text{Sn}_2\text{S}_2\text{P}_6$ . En cuanto a su fase paraeléctrica, hemos probado que no se puede describir con el modelo de campo medio. Su comportamiento crítico puede ser explicado combinando el efecto de las fluctuaciones del parámetro de orden y la contribución de los defectos cristalinos, siendo este último efecto muy importante cerca de la temperatura de transición.

La realización de esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- **Photopyroelectric calorimetry down to 10 K.** M. Massot, A. Oleaga y A. Salazar. *Measurement Science & Technology* **17**, 3245 (2006).
- **Thermal diffusivity and Critical Behaviour of Uniaxial Ferroelectric  $\text{Sn}_2\text{S}_2\text{P}_6$ .** A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot y Yu. M. Visochanskii. *Thermochimica Acta* **459**, 73 (2007).
- **Critical Behaviour of the Thermal Properties of  $\text{KMnF}_3$ .** A. Salazar, M. Massot, A. Oleaga, A. Pawlak, W. Schranz. *Physical Review B* **75**, 224428 (2007).
- **Critical Behaviour of the thermal properties of CoO and NiO.** M. Massot, A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, M. Martin, P. Berthet y G. Dhahenne. *Physical Review B* **77**, 134438 (2008).
- **Thermal Diffusivity and Critical Behaviour of Uniaxial Ferroelectric  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .** A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, A. Molak y M. Koralewski. *Ferroelectrics* **369**, 1 (2008).
- **Thermal properties of monoclinic  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  as a promising solid state laser host.** O. Silvestre, J. Grau, M.C. Pujol, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, M.T. Borowiec, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, M. Massot, A. Salazar y V. Petrov. *Optics Express* **16**, 5022 (2008).

Y a las siguientes contribuciones en congresos internacionales:

- **Photopyroelectric investigation of the magnetic phase transition in MnO and CoO.** A. Salazar, A. Oleaga y M. Massot. *IV Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido*. Bilbao-España. 4-6 de abril, 2006.
- **Magnetic Transitions and Critical Behaviour of  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ .** A. Oleaga, A. Salazar y M. Massot, *IV Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido*. Bilbao-España. 4-6 de abril, 2006.
- **Photopyroelectric Calorimetry Down to 10 K.** A. Oleaga, M. Massot y A. Salazar. *14<sup>th</sup> International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. El Cairo-Egipto. 6-9 de enero, 2007.
- **Thermal diffusivity measurement in ferroelectric  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  through thermal diffusivity measurements.** M. Massot, A. Oleaga, A. Salazar, A. Molak y M. Koralewski. *11<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity*. Bled-Eslovenia. 3-7 de septiembre, 2007.
- **Thermal diffusivity measurement in ferroelectric  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  simple crystals.** A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot y Yu. M. Visochanskii. *11<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity*. Bled-Eslovenia. 3-7 de septiembre, 2007.

- **Photopyroelectric calorimetry applied to the study of phase transitions in the range 400-800 K.** M. Massot, A. Oleaga y A. Salazar. *18<sup>th</sup> European Conference on Thermophysical Properties*. Pau-France. 31 Agosto- 4 Septiembre, 2008.
- **Thermal properties and critical behavior of transition-metal magnetic monoxides MnO, CoO, NiO.** A. Oleaga, M. Massot, A. Salazar, D. Prabhakaran, M. Martin, P. Berthet y G. Dhalenne. *53<sup>rd</sup> Magnetism and Magnetic Materials Conference*. Austin-Texas-EEUU. 10-14 de Noviembre de 2008.
- **Thermal properties and critical behavior of KMnF<sub>3</sub>.** A. Salazar, M. Massot, A. Oleaga, A. Pawlak y W. Schranz. *53<sup>rd</sup> Magnetism and Magnetic Materials Conference*. Austin-Texas-EEUU. 10-14 de Noviembre de 2008.



# Bibliografía.

- Abdel-Hady A. y Folk R., *Phys. Rev. B* **54**, 3851 (1996).
- Aharony A. y Fisher M.E., *Phys. Rev. B* **27**, 4394 (1983).
- Ahlers G., *Rev. Mod. Phys.* **52**, 489 (1980).
- Akutsu N. e Ikeda H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2865 (1981).
- Almond D.P. y Patel P.M., *Photothermal Science and Techniques*. Chapman & Hall, London (1996).
- Al-Mummar I.J. y Saunders G.A., *Phys. Rev. B* **34**, 4304 (1986).
- Andrews T., *Phil. Trans. RF. Soc.* **159**, 575 (1869).
- Bak P., Krinsky S. y Mukamel D., *Phys. Rev. Lett.* **36**, 52 (1976).
- Bloch D., Hermann-Ronzaud D., Vettier C., Yelon W.B. y Alben R., *Phys. Rev. Lett.* **35**, 963 (1975).
- Bloch D., Maury R., Vettier C. y Yelon W.B., *Phys. Lett.* **49A**, 354 (1974).
- Bloch D., Vettier C., y Burlet P., *Phys. Lett.* **75A**, 301 (1980).
- Blonskij I.V., Tkhoryk V.A. y Shendeleva M.L., *J. Appl. Phys.* **79**, 3512 (1996).
- Bolivar M.E., Landinez Tellez D.A. y Roa-Rojas, *Revista Colombiana de Física* **36**, 1 (2007).
- Boire R. y Collins M.F., *Can. J. Phys.* **55**, 688 (1977).
- Bravina S.L., Morozovsky N.V., Morozovska A.N., Gille S., Salvestrini J.P. y Fontana M.D., *Ferroelectrics* **353**, 202 (2007).
- Brazovskii S.A., Dzyaloshinskii I.E. y Pis'ma Zh., *Eksp. Teor. Fiz.* **21**, 360 (1975).
- Bucci C., Guidi G. y Vignali C., *Solid State Commun.* **10**, 803 (1972).
- Burns G., Dacol F.H., Taylor W., *Phys. Rev. B* **28**, 2531 (1983).
- Caerels J., Maesen B. y Thoen J., *Prog. Nat. Sci.* **6**, S-254 (1996).
- Campostrini M., Hasenbusch M., Pelissetto A, Rossi P. y Vicari V., *Phys. Rev. B* **63**, 214503 (2001).

- Carslaw H.S. y Jaeger J.C., *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, Oxford, (1959).
- Casimir H.B.G., *Review of Modern. Physic.* **17**, 343 (1945).
- Cestelli Guidi M., Allodi G., De Renzi R., Guidi G., Hennion M., Pinsard L. y Amato A., *Phys. Rev. B* **64**, 064414 (2001).
- Chirtoc M. y Mihăilescu G., *Physical Review B* **40**, 9606 (1989).
- Chirtoc M., Dardalat, D., Bicanic D., Antoniow J.S. y Egée M., *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Thecnology*, Ed. Mandelis A. y Hess P., Vol. **3**. (1997).
- Chirtoc, M., Chirtoc, I., Pittois, S, Glorieux C. y Thoen J., *Review of Scientific Instruments* **74**, 632 (2003).
- Cohn J.L., Neumeier J.J., Popoviciu C.P., McClellan K.J. y Leventouri Th., *Phys. Rev. B* **56**, 8495 (1997).
- Curie P., *Ann. Chim. Phys.* **5**, 289 (1895).
- Dagotto E., Hotta T. y Moreo A., *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- Delenclos S., Chirtoc M., Sahraoui A.H., Kolinsky C. y Buisine J.M., *Rev. Scient. Inst.* **73**, 7 (2002).
- Domb C. y Hunter D.L., *Proc. Phys. Soc.* **86**, 1147 (1965).
- Eijt S.W.H., Currat R., Lorenzo J.E., Saint-Grégoire P., Katano S., Janssen T., Hennion B. y Vysochanskii Y.M., *J. Phys. Condens. Matter.* **10**, 4811 (1998).
- Essam J.W. y Fisher M.E., *J. Chem. Phys.* **38**, 802 (1963).
- Fisher M.E., *J. Chem. Phys.* **44**, 616 (1966).
- Fisher M.E., *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974).
- Folk R. y Moser G., *Phys. Rev. B* **47**, 13992 (1993).
- Folk R., *Phase Transitions* **67**, 645 (1999).
- Foner S., *Phys. Rev.* **130**, 183 (1963).
- Freiser M.J., Seiden P.E. y Teany D.T., *Phys. Rev. Lett*, **10**, 293 (1963).
- Fujishiro H., Ikebe M., Akashi T. y Goto T., *Physica B* **316-317**, 261 (2002).
- Germann K.H., Maier K. y Strauss E., *Phys. Status Solidi B* **61**, 449 (1974).
- Germann K.H., Maier K. y Strauss E., *Solid State Commun.* **14**, 1309 (1974).
- Gibaud A., Shapiro S.M., Nouet J. y You H., *Physical Review B* **44**, 2437 (1991).
- Glorieux C., Caerels J. y Thoen J., *J. Phys.* **4**, 267 (1994).
- Glorieux C., Thoen J., Bednarz G., White M.A. y Geldart D.J.W., *Phys. Rev. B* **52**, 12770 (1995).
- Goldenfeld N., “*Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*”. Westview Press (1992).

- Gommonai A.V., Grabar A.A., Vysochanskii Y.M., Belyaev A.D., Machulin V.F., Gurzan M.I. y Slivka V.Yu., *Fiz. Tverd. Tela* **23**, 3602 (1981).
- Guggenheim E.A., *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- Gustafson J. y Walker C.Y., *Phys. Rev. B* **8**, 3309 (1973).
- Halperin B.I., Hohenberg P.C. y Siggia E., *Phys. Rev. B* **13**, 1299 (1976).
- Hemberger J., Brando M., Wehn R., Ivanov V. Yu., Mukhin A.A., Balbashov A.M. y Loidl A., *Phys. Rev. B* **69**, 064418 (2004).
- Hidaka M., Ohama M., Okasaki A., Sakashita H. y Yamakawa S., *Solid State Commun.* **16**, 1121 (1975).
- Hirakawa K., Hamazaki K., Miike H. y Hayashi H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 268 (1972).
- Hohenberg P.C. y Halperin B.I., *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
- Isaverdiev A.A., Lebedev N.I., Levanyuk A.P., Sigov A.S., *Fiz. Tverd. Tela* **31**, 272 (1989).
- Isaverdiev A.A., Lebedev N.I., Levanyuk A.P., Sigov A.S., *Ferroelectrics* **117**, 135 (1991).
- Isaverdiev A.A., Levanyuk A.P., Sigov A.S., *Ferroelectrics* **117**, **141** (1991).
- Ising E., *Z. Phys.* **31**, 253 (1925).
- Iskornev I.M., Flerov I.N., Bezmaternykh N.F. y Aleksandrov K.S., *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki* **79**, 175 (1980).
- Iwasaki H., Miyazawa S., Koizumi H., Sugii K., Niizeki N., *J. Appl. Phys.* **43**, 4907 (1972).
- Jagadeesh M.S. y Seehra M.S., *Phys. Rev. B* **23**, 1185 (1981).
- Jauch W., Reehuis M., Bleif H.J., Kubanek F. y Pattison P., *Phys. Rev. B* **64**, 052102 (2001).
- Juan de Dios A., Osorio R.J.C., Huerta R.J.A., *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*, Zaratecas-Méjico. Abril 5-7 (2006).
- Kapusta J., Dabiel Ph. y Ratuszna A., *Physical Review B* **59**, 14235 (1999).
- Kawasaki K., *Prog. Theor. Phys.* **40**, 706 (1968).
- Keffer F., *Phys. Rev.* **87**, 608 (1952).
- Khlyustov V.G., Flerov I.N., Silin A.T. y Sal'nikov A.N., *Soviet Physics-Solid State* **14**, 139 (1972).
- Khoma M.M., Molnar A.A. y Vysochanskii Y.V., *J. Phys. Stud.* **2**, 524 (1998).
- Kimura T., Ishihara S., Shintani H., Arima T., Takahashi K.T., Ishizaka K. y Tokura Y., *Phys. Rev. B* **68**, 060403 (2003).
- Klopkin M.N., Paniva G.Kh., Shikov A.A., Sinyavskii V.F. y Shulyatev D.A., *Phys. Solid State* **42**, 114 (2000).
- Koralewski M. y Molak A., *J. Phys. Condens. Matter.* **11**, 1341 (1999).
- Kuwahara H., Kawasaki R., Hirobe Y., Kodama S. y Kakishima A., *J. Appl. Phys.* **93**, 7367 (2003).

- Landau L.D., *Collected papers of L.D. Landau* (ed. D. ter Haar). Gordon and Breach, New York. (1965).
- Landau L.D., *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937), a.
- Landau L.D., *Phys. Z. Sowjun.* **11**, 545 (1937), b.
- Landau L.D., *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **7**, 19 (1937), c.
- Landau L.D., *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **7**, 627 (1937), d.
- Landolt H. Y Börnstein R., *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Group III/3: Ferro-Antiferroelectric Substances*. Verlang-Berlín (1961).
- Landolt-Börnstein New Series: *Ferroelectrics and Related Substances: Oxides Group III, 16a*. Berlin: Springer (1982).
- Lang S. B., *Physics Today* **31** (2005).
- Le Guillou J.C. y Zinn-Justin J., *Phys. Rev. B* **21**, 3976 (1980).
- Lenz W., *Phys. Zeitschrift* **21**, 613 (1920).
- Littlewood P.B., *Physics of ferroelectrics* (2002).
- Liu G.L., Zhou J.S. y Goodenough J.B., *Phys. Rev. B* **64**, 144414 (2001).
- Mandelis A. Nicolaidis L. y Chen Y., *Physical Review Letters*, **87**, 020801 (2001).
- Mandelis A. y Hess P., *Life and Earth Sciences*, SPIE Optical Engineering Press, Washington D.C. (2001).
- Mandelis A., *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena*, Elsevier, New York (1992).
- Mandelis A., *Non-Destructive Evaluations*. Prentice Hall, New Jersey (1994).
- Mandelis A., *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*, Elsevier, New York (1987).
- Marín E., *Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico* (2008).
- Marín, E., *European Journal of Physics* **28**, 429 (2007).
- Marinelli M., Mercuri F. y Belanger D.P., *Phys. Rev. B* **51**, 8897 (1995).
- Marinelli M., Mercuri F., Foglieta S. y Belanger D.P., *Phys. Rev. B* **54**, 4087 (1996).
- Marinelli M., Mercuri F., Zammit U., Pizzoferrato R. y Scudieri F., *Physical Review B* **49**, 9523 (1994).
- Marinelli M., Zammit U., Mercuri F. y Pizzoferrato R., *J. Appl. Phys.* **72**, 1096 (1992).
- Martin J.J., Dixon G.S. y Velasco P.P., *Phys. Rev. B* **14**, 2609 (1976).
- Massot M., Oleaga A. y Salazar A., *Measurement Science & Technology* **17**, 3245 (2006).
- Matsumoto K., Kobayashi N., Takada K., Takamatsu K., Ichimura H., Takahashi K., *J. Appl. Phys. Suppl.* **24**, 466 (1995).
- Molak A., Matlak M. y Koralewski M., *Physica B* **387**, 122 (2007).



- Moussa F., Hennion M., Rodriguez-Carvajal J., Moudden J.H., Pinsard L. y Revcolevschi A., *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
- Muñoz A., Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., García-Muñoz J.L. y Fernández-Díaz M.T., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1361 (2000).
- Mukamel D. y Krinsky S., *Phys. Rev. B* **13**, 5078 (1976).
- Murtazaev A.K., Abdulvavidov Sh.B., Aliev A.M. y Musaev O.K., *Physics of the Solid State* **43**, 1067 (2001).
- Necati Özişik M., *Heat Conduction*. John Wiley&Sons (1980).
- Negovetić I. y Konstantinović J., *Solid State Commun.* **13**, 249 (1973).
- Nordblad P., Belanger D.P., King A.R., Jaccarino V. e Ikeda H., *Phys. Rev. B* **28**, 1 (1983).
- Ohlmann R.C. y Tinkham M., *Phys. Rev.* **123**, 425 (1961).
- Oleaga A., Salazar A., Massot M. y Vysochanskii Yu. M., *Thermochimica Acta*, **459**, 73 (2007).
- Oleaga A., Salazar A., Prabhakaran D. y Boothroyd A.T., *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 6729 (2005).
- Onsager L., *Nuovo Cimento (Suppl.)* **6**, 261 (1949).
- Onsager L., *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- Otto H.H. y Loster P., *Ferroelectrics Lett.* **16**, 81 (1993).
- Patashinskii A.Z. y Pokrovskii V.L., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 994 (1964).
- Pawlak A., *Phys. Rev. B* **68**, 094416 (2003).
- Pickart S.J., Collins M.F. y Windsor C.G., *Journal of Applied Physics* **37**, 1054 (1966).
- Planck M., *The Theory of Heat Radiation*. P. Blakiston Son & Co. Philadelphia (1914).
- Prigogine I., *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley-Interscience. New York (1961).
- Privman V., Hohenberg P.C. y Aharony A., *In Phase Transitions and Critical Phenomena*. C. Ed. Domb and J.L. Lebowitz (Academic, New York) **14** (1991).
- Rehtin M.D., Moss S.C. y Averbach, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1485 (1970).
- Rizak V.M., Al-Shoufi K., Rizak, I.M., Vysochanskii Y.M., Slivka V.Y., *Ferroelectrics* **192**, 177 (1997).
- Rizak V.M., Vysochanskii Yu, Grabar A.A., Slivka V.Yu, *Fiz. Tverd. Tela* **31**, 154 (1989).
- Rohsenow W.M. y Harnett J.P., *Handbook of Heat Transfer*. Chapman and Hall. Londres (1973).
- Romero F.J., Jiménez J. y Del Cerro J., *J. Mag. Mag. Mater.* **280**, 257 (2004).
- Roth W.L., *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).
- Saiki K., Horai K. y Yoshioka H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1016 (1973).
- Salamon M.B. y Jaime M., *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- Salamon M.B., Garnire P.R., Golding B. y Buehler E., *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 851 (1974).

- Salamon M.B., *Phys. Rev. B* **2**, 214 (1970).
- Salazar A. y Oleaga A., *Review of Scientific Instruments* **76**, 034901 (2005).
- Salazar A., *European Journal of Physics* **24**, 351 (2003), 1.
- Salazar A., *Review of Scientific Instruments* **74**, 1 (2003), 2.
- Salazar A., *Eur. J. Phys.* **27**, 1 (2006).
- Salazar A., Massot M., Oleaga A., Pawlak A. y Schranz W., *Phys. Rev. B* **75**, 224428 (2007).
- Salazar A., Oleaga A. y Prabhakaran D., *Int. J. of Thermophysics* **25**, 1269 (2004).
- Samuelsen E.J., *Phys. Rev. Lett.* **31**, 15 (1973).
- Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Yu.M. y Grabar A.A., *Phys. Stat. Sol.* **215**, 1151 (1999).
- Sánchez J. *Sistema de medida de la resistividad eléctrica a altas temperaturas y su aplicación a los compuestos UI-xLaxPt*. Universidad de Cantabria (2001).
- Sánchez-Lavega A. y Salazar A., *Recent Research Developments in Applied Physics*. **3**, Transworld Research Network, Trivandrum (2000).
- Satoh H., Takagi M., Kinukawa K. y Kamegashira N., *Thermochim. Acta* **299**, 123 (1999).
- Sell J.A., *Photothermal Investigations of Solids and Fluids*. Academic Press. San Diego (1989).
- Shirane G., Minkiewicz V. y Linz A., *Solid State Commun.* **8**, 1941 (1970).
- Silinsky P.S. y Seehra M.S., *Phys. Rev. B* **24**, 419 (1981).
- Sonnaillon M.O., Urteaga R. y Bonetto F.J. *XI Reunión de trabajo en procesamiento de la Información y Control* (2005).
- Souza J.A., Yi-Kuo Yu, Neumeier J.J., Terashita H. y Jardim R.F., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207209 (2005).
- Srivinasan G. y Seehra M.S., *Phys. Rev. B* **28**, 6542 (1983).
- Stanley H.E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford Science Publications (1987).
- Strukov B.A., Ragula E.P., Arkhangel'skaya S.V., Shnidshtein I.V., *Phys. Solid State*, **40**, 94-95, (1998).
- Suemune Y. y Ikawa H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 1686 (1964).
- Tokura Y. y Tomioka Y., *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kidon G. y Tokura Y., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- Van Doorn C.F. y Duplessis P.V., *Phys. Lett.* **66A**, 141 (1978).
- Vysochanskii Yu., Hrabar A.A., Dovka N.D., Perechinskii S.I., Rizak V.M. y Slivka V.Yu., *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Series* **55**, 144 (1991).

- Vysochanskii Y.M., Mitrovcij V.V., Grabar A.A., Perechinskii S.I., Motrja S.F. y Kroupa J., *Ferroelectrics* **237**, 193 (2000).
- Vysochanskii Yu.M., Perechinskii S.I., Rizak V.M. y Rizak I.M., *Ferroelectrics* **143**, 59 (1993).
- Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A., Gorvat A.A. y Nakonechnii Yu.S., *Ferroelectrics* **169**, 141 (1995).
- Wadhawan V.K., *Introduction to Ferroic Materials*. Gordon & Breach Science Publ. Amsterdam. Capítulo 5.5.4 (2000).
- Widom B. J., *Chem. Phys.* **41**, 1633 (1964).
- Wilson K.G. y Fisher M.E., *Phys. Rev. Lett.* **28**, 240 (1972).
- Wilson K.G., *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971) a.
- Wilson K.G., *Phys. Rev. B* **4** 3184 (1971) b.
- Woodfield B.F., Shapiro J.L., Stevens R., Boerio-Goates J. y Wilson M.L., *Phys. Rev. B* **60**, 10 (1999).
- Wu S.Y., Kuo C.M., Wang H.Y., Li W.H., Lee K.C., Lynn J.W. y Liu R.S., *J. Appl. Phys.* **87**, 5822 (2000).
- Wu X., Xu J. y Jin W., *J. Cryst. Growth* **282**, 160 (2005).
- Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N., *J. Appl. Phys.* **43**, 771 (1972).
- Yamaguchi H., Katsumata K., Hagiwara M., Tokunaga M., Liu H.L., Zibold A., Tanner D.B., y Wang Y.J., *Phys. Rev. B* **59**, 6021 (1999).
- Yeomans J.M., *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Clarendon Press. Oxford (1992).
- Yue X., Mendricks S., Hu Y., Hesse H. y Kip D., *J. Appl. Phys.* **83**, 3473 (1998).
- Zamalodchikov A.B., *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*. Oxford University Press. Oxford (1989).
- Zhou J.S. y Goodenough J.B., *Phys. Rev. B* **64**, 024421 (2001).