



INFORME TÉCNICO SOBRE EL USO DE LA OPCIÓN DE CAPACIDAD CALORÍFICA, HC, EN EL EQUIPO PPMS

INFORME DIRIGIDO A LOS USUARIOS DEL
SERVICIO DE MEDIDAS FÍSICAS

Contenido:

1. Introducción
 2. Preparación e instalación de la muestra
 3. Parámetros de medida
 4. Evaluación de los Resultados
 5. Análisis transiciones de 1er orden
 6. Apéndice
-

SIC-MF-2009.05.07-I15

A. Arauzo

Servicio de Instrumentación Científica – Área de Medidas Físicas. Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza.

1. Introducción

El equipo de Quantum Design, QD, 'Physical Properties Measurement System', PPMS, tiene la opción de medida de capacidad calorífica, HC o Cp. El método utilizado por este equipo es el método semiadabático de relajación. Este método permite medidas calorimétricas de muestras muy pequeñas con una precisión de hasta 1%.¹

Las medidas de capacidad calorífica se realizan a alto vacío para que la conducción térmica entre la plataforma y el baño térmico esté dominado por la conductividad de los hilos. Esto permite realizar medidas reproducibles al ser la constante de tiempo muy alta para permitir el equilibrio térmico durante la medida.

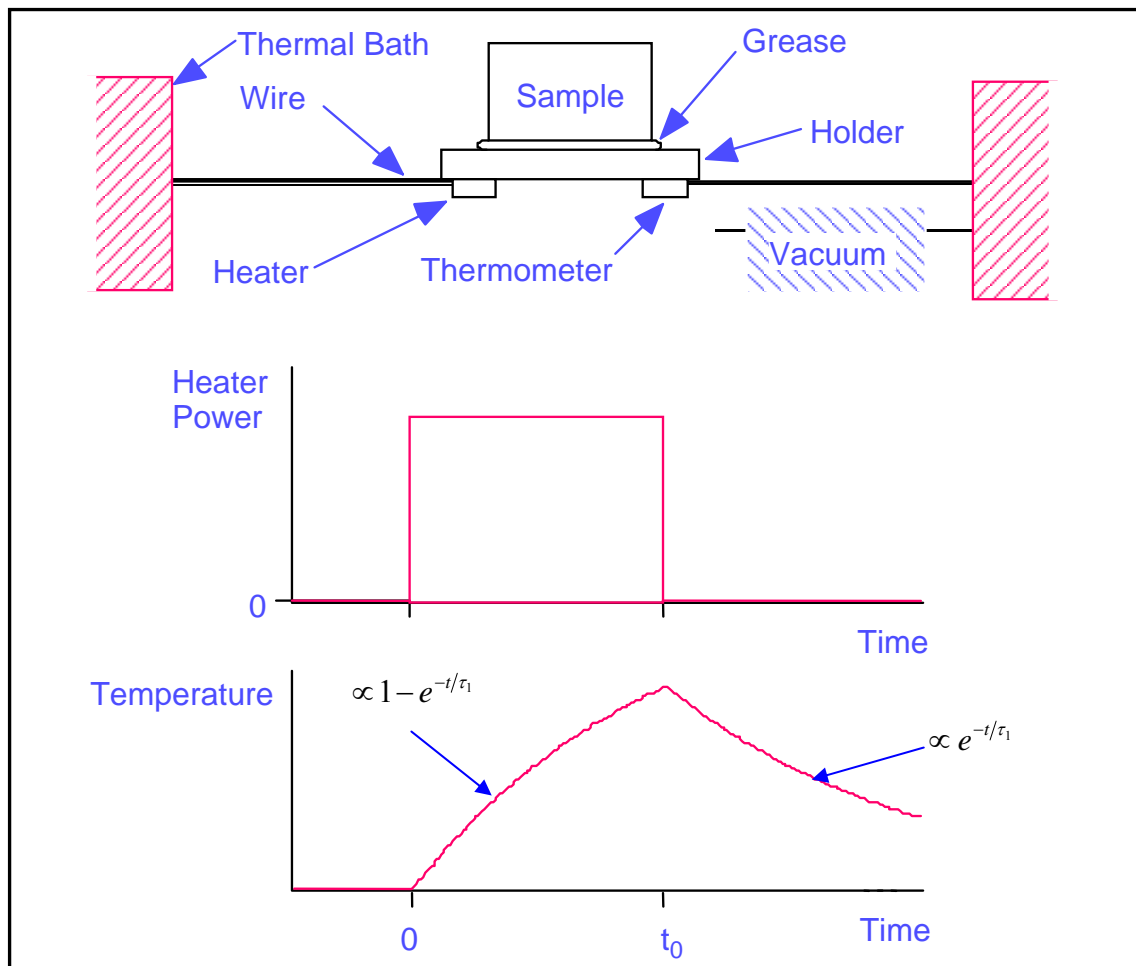


Figura1. Esquema del método calorimétrico de relajación.

Debido al aislamiento térmico del alto vacío, la temperatura de referencia del sistema se toma de un termómetro adicional que se encuentra en el portamuestras. Es el termómetro del puck, en el caso de

¹ Lashley et al. Cryogenics 43 (2003) 369-378.
Kennedy et al. Cryogenics 47 (2007) 107-112.

medidas estándar. Y en el caso del ^3He , es el propio termómetro de la opción He3, que se haya en el insert en contacto con el portamuestras.

2. Preparación e instalación de la muestra

2.1. Muestra

Las muestras tienen que tener una masa entre 1 y 200 mg. Se recomienda preparar muestras planas para reducir el tiempo de difusión térmica en la muestra. La máxima dimensión horizontal es de 3 mm.

Se puede producir un mal contacto térmico cuando el tiempo que necesita la muestra para llegar al equilibrio es grande comparado con el tiempo de medida. Esto es común con muestras con baja conductividad térmica y espesor considerable. En estos casos se recomienda poner una muestra lo más fina posible.

La precisión en la medida es un porcentaje del valor total, por lo que cuanto mayor sea la contribución al C_p debido a la muestra comparado con la adenda, mejor precisión tenemos en la medida.

Cuando se usan muestras que presentan una transición ferromagnética hay que tener cuidado porque se puede romper la plataforma. El efecto puede estar producido por dos fuentes. Por una parte el porta no está en el centro del imán, con lo que hay un gradiente de campo que puede hacer saltar la muestra de la plataforma. Por otra parte, hay un efecto de torque en la dirección de fácil imanación. Se ha comprobado que poniendo un adaptador del portamuestras para centrarlo en el centro del imán, no soluciona el problema y que algunas muestras siguen teniendo problemas y ejercen una fuerza sobre la plataforma que puede romper los hilos.

La única solución sería poner el portamuestras vertical, aunque en los casos en que las muestras tengan la dirección de fácil imanación perpendicular a la superficie se tiene un problema similar.

2.2. Grasa

Se recomienda poner 1 mm^3 de grasa. La densidad del Apiezon N usado en las medidas de baja T (0.3 K a 300 K) es de 960 kg/m^3 , con lo que 1 mm^3 equivale a aproximadamente 1 mg de grasa. Ésta tiene baja conductividad térmica y un exceso puede dar lugar a una mala medida de la adenda. Normalmente se intenta poner lo menos posible de grasa, que suele oscilar entre 0.3 mg y 0.6 mg.

Se debe expandir la grasa uniformemente en la plataforma en una capa fina que se ajuste al área de contacto con la muestra.

2.3. Adenda

La Adenda es la contribución a la capacidad calorífica de todo lo que no es muestra. En general, contribuye la plataforma y la grasa de vacío. Aunque en determinados casos interesa añadir la contribución de un excipiente de la muestra o un contenedor.

Se tiene una adenda de referencia, $adenda_0$, para cada uno de los pucks, la cual se ha medido en el proceso de calibración. Esta adenda se ha medido sin campo. Todos los portamuestras que se utilizan presentan una plataforma con un diseño nuevo que minimiza las variaciones de la C_p con el campo (ver Tabla1 'Current Design').

Aunque estas variaciones son pequeñas², si la contribución de la adenda al Cp total a baja T es considerable, es conveniente obtener una adenda de la plataforma para cada uno de los valores de campo magnético en los que se desee medir la muestra.

TEMPERATURE (K)	ORIGINAL DESIGN		CURRENT DESIGN	
	Addenda in zero field (nJ/K)	Max. addenda change when applying field ¹ (nJ/K)	Addenda in zero field (nJ/K)	Max. addenda change when applying field ¹ (nJ/K)
0.4	130	125	5	1.5
0.6	130	120	7	2
1	120	100	15	2
1.5	120	70	25	2
2.5	180	10	90	2
4	470	120	310	NM ²
6	1350	200	1000	NM ²
10	5400	300	4000	NM ²

Note: Typical data that apply to both standard heat capacity pucks and He-3 heat capacity pucks.

¹ "Maximum addenda change when applying field" is the absolute value of the maximum difference between $C(H)$ and $C(0)$ for the range $0 < H < 16$ T. Note that the maximum difference does not necessarily occur at the maximum magnetic field.

² NM means not measurable within the instrument noise.

Tabla 1. Variaciones de la adenda de la plataforma en función del campo magnético para los distintos diseños. Todos los nuevos portamuestras presentan el diseño actual.

Los portamuestras en cualquier caso tienen que haber sido calibrados con campo si se quieren hacer medidas con campo magnético. Esta calibración es una medida de la resistencia del termómetro de la plataforma que presenta variaciones con H para $T < 20$ K (termómetro Cernox).

Para considerar la contribución de la grasa utilizada en la medida se ha realizado una medida de la Cp de los distintos tipos de grasa utilizada, apiezon N y H. Los resultados se han guardado como un offset que se puede añadir a la adenda con un factor de escalado. De esta forma, para cada medida, midiendo la Cp de la grasa que se va a utilizar a una única T se puede estimar la cantidad de grasa utilizada en la adenda y determinar el factor de escalado del offset.

Los valores de referencia utilizados son:

$$\text{Apiezon N}^3 \quad C_p = 1.00 \mu\text{J}/\mu\text{gK} \quad 160\text{K}$$

$$\text{Apiezon H}^4 \quad C_p = 1.7 \mu\text{J}/\mu\text{gK} \quad 298\text{K}$$

Se ha observado una variación en las medidas de Cp de la grasa tipo N proveniente de distintos tubos. Por lo tanto se han generado dos offsets diferentes para el apiezon N, uno para las medidas en el rango normal, en las que se utiliza grasa del tubo suministrado por QD con los pucks de este rango, y otro offset para las medidas con ³He, en las que se utiliza un tubo de grasa diferente también suministrado por QD

² Consecuencia de impurezas magnéticas en la plataforma, la dependencia con H es la de una anomalía Schottky.

³ [Schnelle et al. Cryogenics 39 \(1999\) 271-275](#)

⁴ http://www.tedpella.com/technote_html/891-3%20Apiezon%20H%20TN.pdf

con los correspondientes pucks de ^3He . El factor de escalado de cada uno de los offsets se calcula de la siguiente manera:

Offset grasaN (1.8 K – 300 K)	$f = C_p(160\text{K})/282$
Offset grasaN_He3 (0.35 K – 300 K)	$f = C_p(160\text{K})/185$
Offset grasaH (300 K – 400 K)	$f = C_p(300\text{K})/725$

Donde C_p es la medida de la grasa a utilizar en $\mu\text{J/K}$.

La estimación de la contribución de la grasa a una única temperatura y la extrapolación al resto de temperaturas mediante el uso del offset, puede dar errores, que dependerán de la relación entre la contribución de la muestra y de la grasa al total. En los casos en los que la muestra sea pequeña y se quiera obtener la máxima precisión posible, se debería hacer una adenda de la grasa a utilizar en las mismas condiciones en las que se va a medir la muestra. Lo mismo ocurre cuando se quiere conocer con extrema exactitud los valores de C_p en todo el rango de T y H . Es conviene hacer una addenda completa de la grasa a utilizar, incluso utilizando los mismos parámetros de medida para cada valor de H . En cualquier otro caso, la medida de 2 o 3 puntos de la adenda es suficiente para hacer una estimación de la cantidad de grasa utilizada y restarle la contribución correspondiente.

Por otra parte, también se ha reportado que la C_p de una muestra delgada de apiezon N podría presentar valores mucho mayores que los de una muestra masiva a $T < 4\text{K}^5$. Esto podría dar lugar a diferencias en la contribución de la grasa cuando se mide con la muestra encima (efecto lámina delgada), aunque no hemos comprobado este efecto experimentalmente.

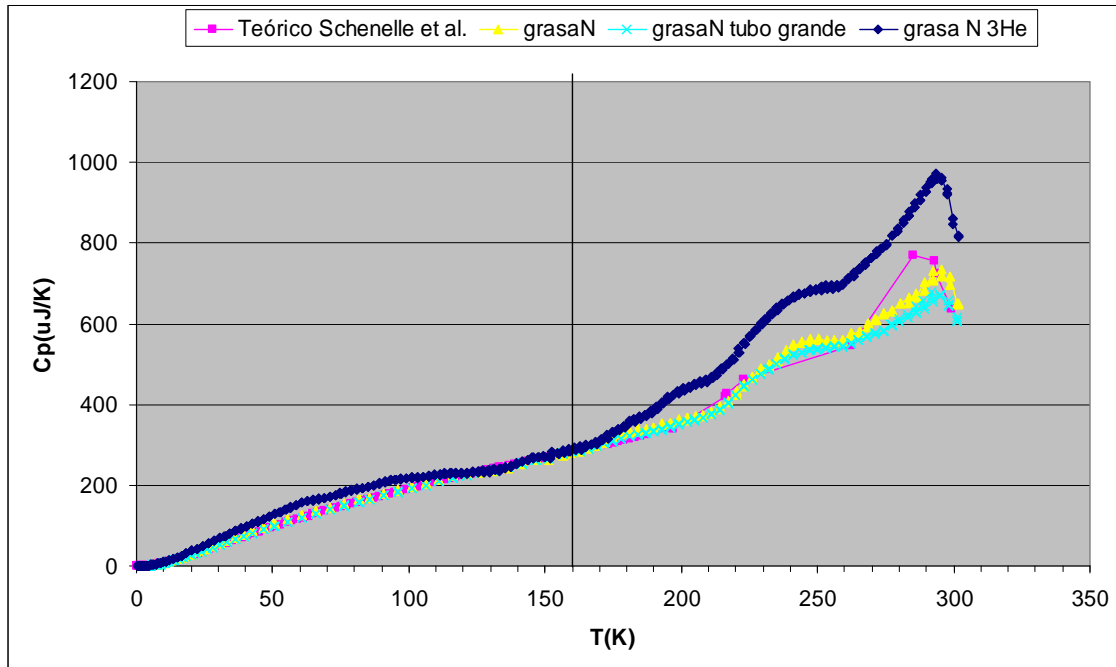


Figura2. Capacidad calorífica en función de la T de la grasa ApiezonN. Resultados de muestras de distintas fuentes(tubos) comparado con el valor teórico.

⁵ C.A. Swenson, Rev. Sci. Instrum. 70, 2728 (1999).

2.4. Portamuestras: Puck

Los portamuestras de HC son muy delicados. La plataforma está sujeta únicamente por los cables de contacto y un extremo cuidado debe tenerse en su manipulación y en la colocación de la muestra para no romper la soldadura de los cables a la plataforma.

Los cables de contacto (enlace térmico y eléctrico de la plataforma) se testean cada vez que se introduce una muestra. En los pucks estándar, se dan los resultados de las medidas de la resistencia del termómetro del puck y de la plataforma y del calentador de la plataforma. En los pucks de ^3He , solamente se testean el termómetro y el calentador de la plataforma, ya que el termómetro de referencia se haya en el insert de ^3He .

La tensión de los dedos de contacto térmico (chuck fingers) tiene que ser ajustada cada 10 usos del puck. Adicionalmente se tiene que aplicar un poco de grasa H en los fingers cada vez que se mete en la cámara de la muestra.

3. Parámetros de medida

3.1. Temperatura

En la medida de HC hay varias temperaturas y termómetros a tener en cuenta:

- System Temperature: Temperatura del sistema, basada en los termómetros de platino (alta T, $T > 20 \text{ K}$) y Cernox (baja T, $T < 20 \text{ K}$) existentes en la parte baja de la cámara de la muestra. Esta temperatura es la referencia del sistema en un barrido en T (fuera de una medida HC).
- Puck Temperature: Temperatura del puck o también llamada user temperature. Esta medida se obtiene del termómetro propio enterrado en el puck. Se puede obtener en un fichero log en el Map27. Esta temperatura es la temperatura de referencia, o temperatura del baño térmico en una medida HC. Cuando se empieza una medida HC, el control de T pasa de tener como referencia la temperatura del sistema a tener la temperatura del puck.
- Sample Temperature: Temperatura media de la muestra durante una medida HC. Es un promedio de la lectura de la temperatura del termómetro localizado en la plataforma.
- Neck Temperature: Temperatura del termómetro situado en el cuello de la cámara de la muestra. El alto vacío puede dar lugar a offsets considerables entre el termómetro del sistema y el del puck.

3.2. Incremento en T (T rise)

Altos valores reducen dispersión, aunque muy altos pueden exceder la limitación en corriente del heater o producir desviaciones si C_p varía mucho con la T (valores mayores del 5% de T pueden dar valores incorrectos).

Se recomienda usar valores pequeños para resolver picos (y usar el mismo valor para la adenda). La relación señal/ruido es siempre un compromiso entre la resolución del pico y la precisión de la medida. Si se incrementa el T rise, baja la resolución y el ruido y se disminuye el T rise, aumenta la resolución pero también el ruido. Una regla general es poner un paso igual al Trise.

3.3. Número de puntos

Se recomienda 2 o más para dar una indicación de la consistencia de la medida.

3.4. Autorange

En modo autorango la constante de tiempo se determina aplicando una potencia de calor constante y determinando el tiempo que toma la T en aumentar a la mitad de la requerida. Si el valor obtenido es menor que el especificado como valor mínimo, se usa éste último.

Si se conoce este tiempo, se puede especificar y saltarse este paso, ganando tiempo en la medida.

Este tiempo puede variar de 0.1 segundos a 1.9 K a 10 minutos a 300 K. Normalmente el tiempo entre medidas debe ser de 10τ , para tener una estabilidad térmica suficiente.

3.5. Settling accuracy

Valores pequeños dan mayor reproducibilidad en la T, pero alargan la medida. Se recomienda usar el 1% del incremento en T.

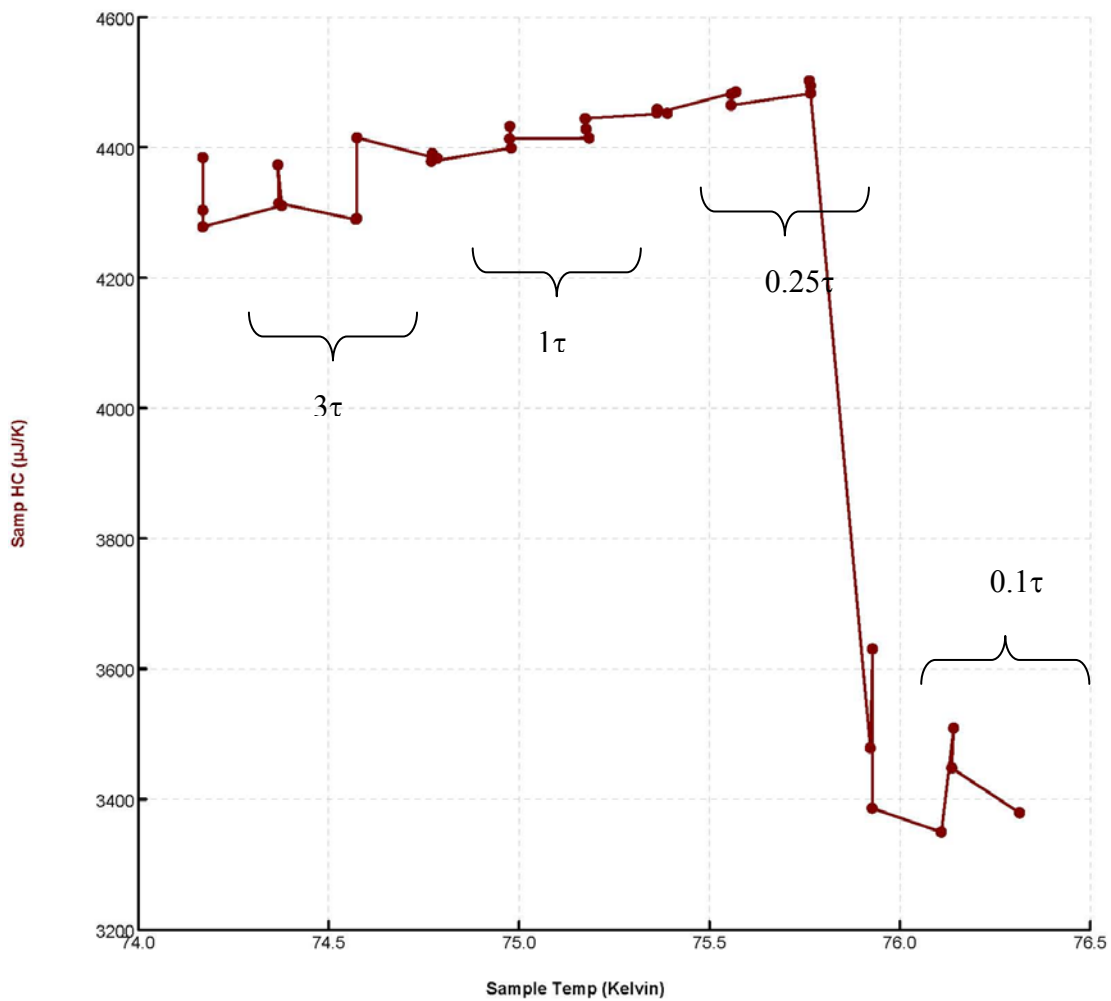


Figura3. Dispersión de valores de HC en función del tiempo de medida. Los valores se han obtenido a distintas temperaturas por simplicidad en la obtención y representación de los resultados.

3.6. Retry percentage

Variación permitida de la constante de tiempo de medida en medida. Un valor pequeño reduce efectos de histéresis térmica.

Para el caso de picos, se recomienda usar un valor alto, ya que si no puede dar lugar a descartar medidas cuando el Cp varía mucho ($> 100\%$).

3.7. Offset Table

Se utiliza para crear un fichero con los valores de la medida. Se puede usar posteriormente para sustraerlo del valor total de Cp, tal y como se hace con la contribución de la grasa.

3.8. Measurement time

El valor típico es 1, aunque en casos de muestras pequeñas se puede utilizar 2, ya que es el valor por defecto para la adenda de un puck standard.

Valores mayores de 1 han dado un incremento de la dispersión de la medida (ver Figura 3). Se obtiene de esta manera una mejor visión de la subida en T y del decaimiento después del pulso de calor, pero el número de puntos utilizados en la medida por el DSP es siempre el mismo, 256, con lo que se pierde en SNR.

4. Evaluación de los Resultados

Una vez obtenidos los resultados es conveniente evaluar la calidad de los valores obtenidos.

Los parámetros que nos van a dar una indicación directa de la integridad de la medida son principalmente, el error del ajuste y el acoplamiento térmico de la muestra (sample coupling). El origen de una mala medida suele ser o que la muestra es muy pequeña o que el acoplamiento térmico no es bueno. Los parámetros de medida pueden también influir en la calidad de la misma.

4.1. HC error

En el fichero de datos se da siempre una estimación del error del ajuste de la medida a la función exponencial. Si éste es mayor del 10% del valor de la medida es una indicación de un problema en la medida.

4.2. Calidad del ajuste: 'Chi square'

Este dato es útil como indicador relativo de la calidad del ajuste. Un valor anormalmente alto comparado con los valores vecinos indica una mala medida.

Este valor normalmente es de 1. Valores menores son mejores, aunque valores de 10 son normales a $T < 200\text{ K}$ y valores de hasta 100 son habituales en medidas a altas T.

4.3. Acoplamiento de la muestra

Es una indicación del acoplamiento térmico entre la muestra y la plataforma. Se determina con un ajuste a una función con dos exponenciales, para tener en cuenta la diferencia de temperaturas entre la muestra y la plataforma, simulando el efecto de flujo de calor entre las mismas.

Un valor menor del 90% se considera mal contacto, y es conveniente volver a montar la muestra para mejorar el contacto.

5. Análisis transiciones de 1er orden

Las medidas del calor específico a baja temperatura permiten obtener información de la red y de las propiedades electrónicas de un material. También permite estudiar transiciones, magnéticas, superconductoras y estructurales. Sin embargo, el método de relajación automatizado que utiliza el PPMS, aunque es válido para medir con precisión transiciones de segundo orden, no lo es en la proximidad de transiciones de primer orden. Aproximadamente un 50% de la altura de la transición se corta con el PPMS.⁶

El método del ajuste de la relajación a un tiempo de relajación no es válido en la vecindad de una transición de primer orden, ya que el valor de HC de la muestra no es constante durante la medida. Durante la transición de primer orden, se necesita un aporte extra de calor que corresponde al calor latente, lo que da lugar a un valor casi nulo de dT/dt (ver Figura 4).

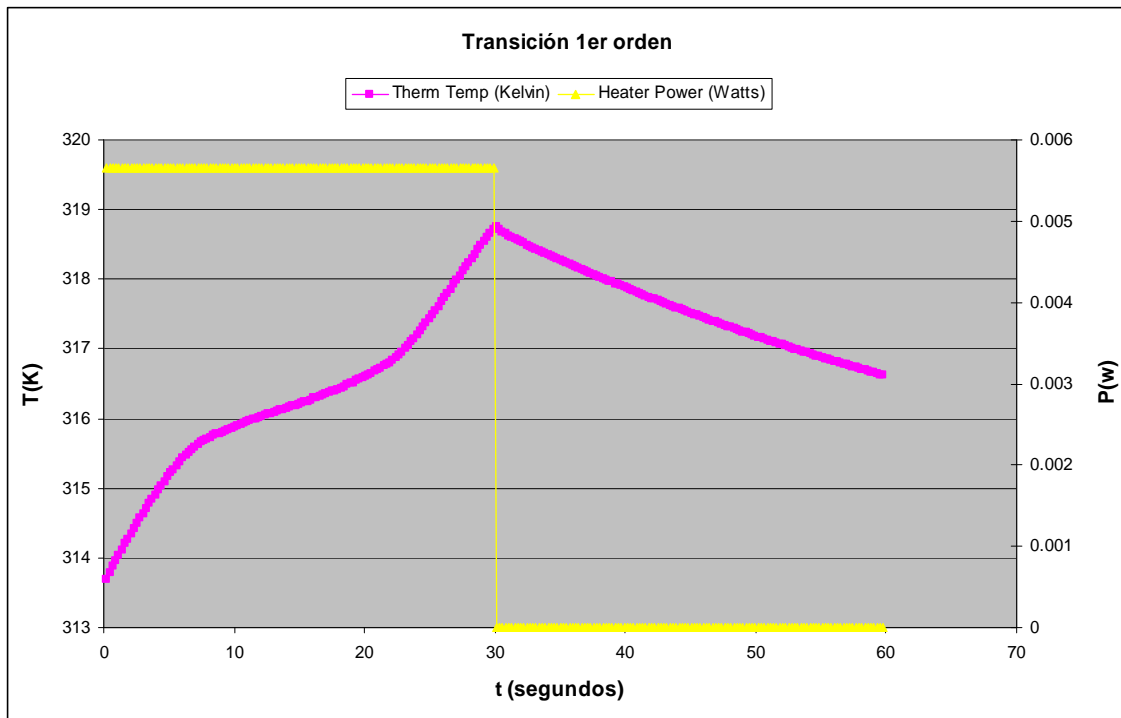


Figura4. Variación de la temperatura de la muestra en función del tiempo durante una transición de fase de primer orden. La transición se produce durante el calentamiento de la muestra en la que se aplica un único pulso de potencia constante calefactora. El caso mostrado corresponde a la transición ferromagnética de una muestra de MnAs que ocurre a 315 K.

⁶ Lashley et al. Cryogenics 43 (2003), 369-378.

5.1. Modelo matemático⁷

En el método de relajación, se aplica un pulso de calor con una potencia fija P_0 durante un intervalo de tiempo en el que no se llega al equilibrio, como ocurre en un calorímetro adiabático. En este caso el aporte de calor es igual a la variación de calor producida en la muestra más la pérdida de calor a través del contacto con el exterior, que en el caso de alto vacío sólo se produce a través de los cables que conectan la plataforma con el baño (puck) a temperatura T_0 , los cuales presentan una conductividad térmica calibrada 'k':

$$P_0 = \frac{dQ}{dt} + k(T - T_0) = C \frac{dT}{dt} + \frac{dQ_L}{dt} + k(T - T_0) \quad (1)$$

Cuando no hay transición de primer orden, el calor latente es nulo, $dQ_L = 0$, y se puede analizar la evolución con la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{T - T_0} = \frac{1}{C} \left(\frac{P_0}{T - T_0} - k \right) dt \quad (2)$$

En la que sustituyendo P_0 por $P_0 = k(T_{DC} - T_0)$, donde T_{DC} es la temperatura en el equilibrio para tiempo infinito, en la que se cumple que $dQ = 0$, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$CdT = (P_0 - kT + kT_0)dt = -(kT - kT_{DC})dt \quad (3)$$

Cuya solución es:

$$T(t) = T_0 + \frac{P_0}{k} \left(1 - e^{-\frac{k}{C}t} \right) \quad (4)$$

Que corresponde al crecimiento exponencial típico en ausencia de transición.

En el caso de que el calor latente no sea nulo, $dQ_L \neq 0$, la ecuación 3 viene a ser:

$$CdT + dQ_L = -k(T - T_{DC})dt \quad (5)$$

Si consideramos que la capacidad calorífica tiene dos componentes, una normal y una anómala:

$$C_{total} = C + C_{anómalo} = C + \frac{dQ_L}{dT} \quad (6)$$

Se puede obtener el valor de la capacidad calorífica total a partir de los datos de $T(t)$ en el proceso de calentamiento de la siguiente relación:

$$C_{Total}(t) = -k \frac{1}{\frac{d}{dt} \ln(T_{DC} - T)} = -k \frac{1}{\frac{d}{dt} \ln\left(\frac{P_0}{k} + T_0 - T\right)} \quad (7)$$

Como ejemplo se ha aplicado este método a la transición ferromagnética del MnAs. La evolución de la temperatura durante el pulso se muestra en la figura 4, y la figura 5 y 6 muestran respectivamente la función logarítmica de la ecuación 7 y el resultado del cálculo de la capacidad calorífica total según esta misma ecuación.

La principal limitación de este método es la limitación en resolución dada por el máximo número de puntos, 256, que se pueden obtener en la variación de $T(t)$. En cualquier caso, en la figura 6 se ve la clara

⁷ Para más detalle en el desarrollo ver apéndice.

diferencia entre la medida realizada de forma automática en el PPMS y la obtención de la transición de primer orden con el método aquí descrito. Las condiciones de medida en la medida automatizada, con un paso de 0.5 K y un pulso de 0.5 K (Trise), son las óptimas para la medida de esta transición. Valores mayores o menores da lugar a transiciones más extendidas y recortadas, con incluso discontinuidades en los valores medidos de HC durante la transición.

En la Figura 6 se observa la mejora en la obtención de la transición de primer orden con el análisis realizado respecto al resultado automatizado obtenido directamente.

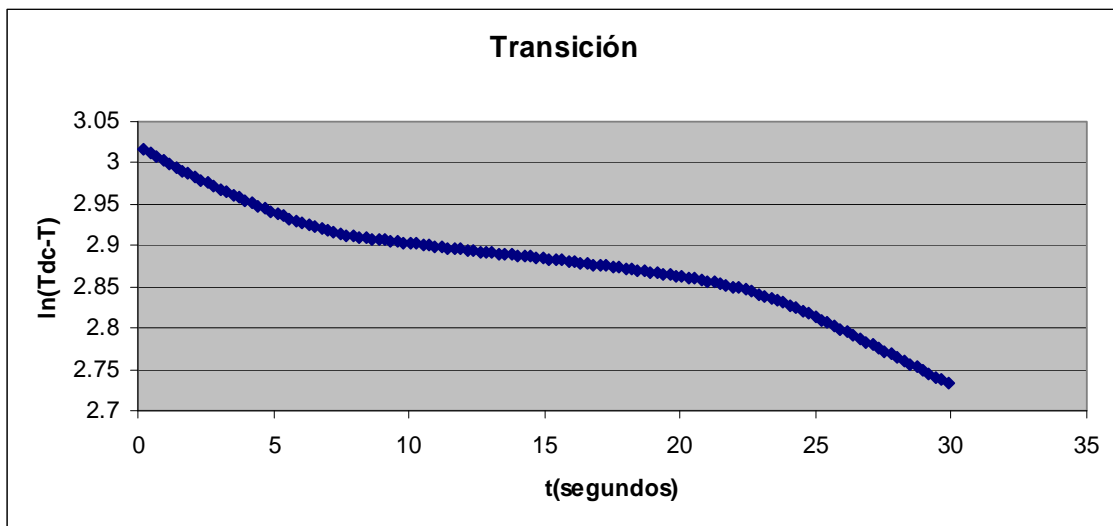


Figura5. Representación de la función $\ln(T_{DC}-T)$ en función del tiempo para la transición mostrada en la figura4.

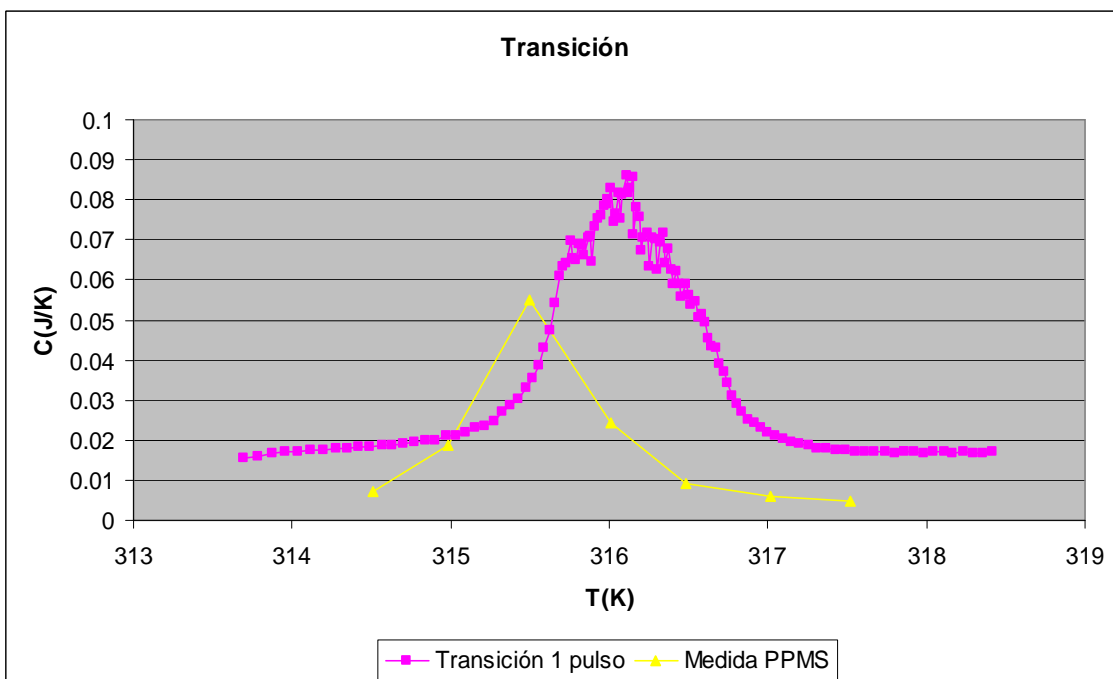


Figura6. Cálculo de C_p obtenido matemáticamente a partir de los datos mostrados en la figura 4 (rosa). Se compara con los resultados obtenidos en el equipo mediante el método automático (amarillo). En este último caso se ha medido con un paso de 0.5 K y un incremento en T en el pulso de 0.5 K.

5.2. Ficheros de datos

Para poder realizar el análisis descrito en el anterior párrafo, se necesita tener acceso a los datos originales de medida o raw data. El PPMS por defecto no guarda estos datos ya que supone el almacenamiento de una gran cantidad de información que normalmente no es necesaria. Sin embargo se ha programado el equipo⁸ para que los guarde y así se pueda tener acceso a los datos, bien para hacer un análisis o para revisar el comportamiento durante el pulso y el ajuste realizado por el equipo en el caso de que se detecte o sospeche una anomalía.

⁸Para detalles ver <http://www.qdusa.com/resources/pdf/ppmsappnotes/1085-155.pdf>

6. Apéndice 1

En la suposición de llegar al equilibrio, en el que la potencia aplicada iguala la pérdida de calor a través de los cables, se tiene:

$$P_0 = \frac{dQ}{dt} + k(T - T_0) \underset{t \rightarrow \infty}{=} k(T_{DC} - T_0) \quad (\text{A1})$$

La siguiente ecuación se modifica como sigue:

$$\frac{dT}{T - T_0} = \frac{1}{C} \left(\frac{P_0}{T - T_0} - k \right) dt \quad (\text{A2})$$

$$CdT = (P_0 - kT + kT_0)dt = -(kT - kT_{DC})dt \quad (\text{A3})$$

$$\frac{dT}{T - T_{DC}} = -\frac{k}{C} dt \quad (\text{A4})$$

Esta ecuación diferencial tiene la siguiente solución:

$$\ln \left(\frac{T - T_{DC}}{T_0 - T_{DC}} \right) = -\frac{k}{C} t \quad \Rightarrow \quad \frac{T - T_{DC}}{T_0 - T_{DC}} = e^{-\frac{k}{C} t} \quad (\text{A5})$$

Que se puede poner de nuevo en función de P_0 como:

$$T = T_{DC} + (T_0 - T_{DC})e^{-\frac{k}{C} t} = T_0 + \frac{P_0}{k} + \left(T_0 - T_0 - \frac{P_0}{k} \right) e^{-\frac{k}{C} t} = T_0 + \frac{P_0}{k} \left(1 - e^{-\frac{k}{C} t} \right) \quad (\text{A6})$$

Por lo tanto la temperatura de la muestra sigue la siguiente ecuación durante el calentamiento:

$$T = T_0 + \frac{P_0}{k} \left(1 - e^{-\frac{k}{C} t} \right) \quad (\text{A7})$$

Por lo que con la temperatura de referencia del sistema, T_0 , la potencia aplicada, P_0 , y los valores calibrados de la conductividad térmica, se puede estimar la capacidad calorífica del ajuste a esta exponencial.

En el caso de tener una **transición de primer orden**, con un calor latente no nulo, se tiene:

$$\frac{dT}{T - T_{DC}} = -\frac{k}{C_{Total}} dt \quad (\text{A8})$$

Donde se considera:

$$C_{Total} = C + C_{anómalo} = C + \frac{dQ_L}{dT} \quad (\text{A9})$$

Con lo que para obtener la capacidad calorífica a partir de los datos medidos de $T(t)$:

$$C_{Total} = \frac{-k(T - T_{DC})}{dT/dt} = k \frac{1}{\left(\frac{dT/dt}{T_{DC} - T} \right)} = -k \frac{1}{\frac{d}{dt} \ln(T_{DC} - T)} \quad (\text{A10})$$

Que en función de P_0 viene dado por:

$$C_{Total}(t) = -k \frac{1}{\frac{d}{dt} \ln(T_{DC} - T)} = -k \frac{1}{\frac{d}{dt} \ln\left(\frac{P_0}{k} + T_0 - T\right)} \quad (\text{A11})$$

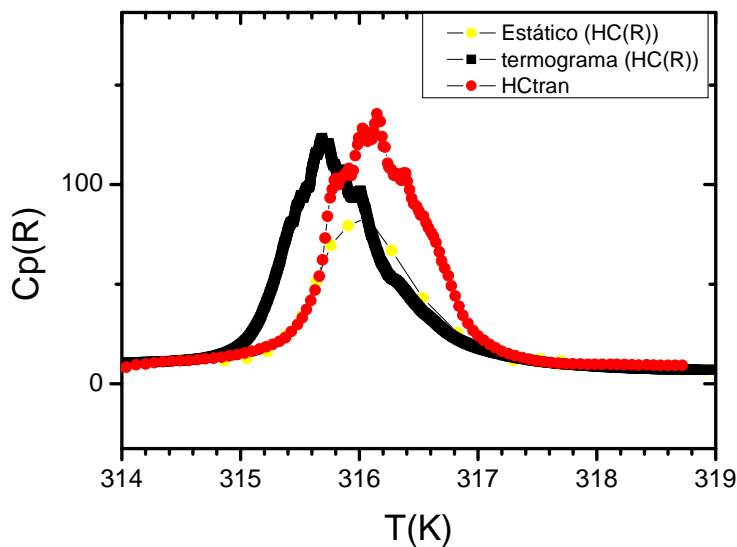
7. Apéndice 2

Los datos obtenidos de capacidad calorífica con este método de análisis se han comparado con los obtenidos en el mismo compuesto en un calorímetro adiabático.

En el calorímetro adiabático se han realizado dos tipos de experimentos, el método estático o por pulso de calor y el método dinámico o termograma. El método estático tiene limitaciones en la determinación de la forma de picos sobre todo en transiciones de primer orden. Esto es debido a que es posible que la dinámica de la transformación presente relajaciones muy largas y el método pierda precisión. El termograma es una alternativa que además permite realizar medidas en calentamiento y en enfriamiento.

El método de pulso de calor es la técnica adiabática clásica en la que la muestra está en condiciones adiabáticas antes y después de la aplicación de un pulso de calor que aumenta su temperatura. En la que las diferencias entre la temperatura de la muestra y la pantalla adiabática son menores a 0.01K.

En el método por termograma se mantiene una diferencia constante de temperatura entre la muestra y la pantalla adiabática y la muestra se calienta o enfría por radiación y conducción a través de los cables, registrándose la temperatura de la muestra en función del tiempo. La velocidad de calentamiento es lenta, de aproximadamente 1 mK/s para asegurar el quasi-equilibrio térmico. Al ser un método dinámico hay una ligera diferencia entre la temperatura de la muestra y la del portamuestras, aunque se ha estimado que es del orden de 50 mK.



En la figura se muestra la comparación de los resultados de la C_p de la transición obtenida con ambos métodos y con el análisis realizado en el PPMS. Se observa que los resultados obtenidos con el método descrito en este informe son comparables a los obtenidos con el mejor método de análisis de transiciones de primer orden de un calorímetro adiabático.

El valor de C_p mostrado es el de la contribución únicamente de la muestra, restándose las contribuciones del portamuestras y la grasa. En el caso del PPMS, para ello es necesario tener una medida de la contribución de la grasa para poder restarle la contribución (o una medida de la muestra en la zona de la transición).

En cualquier caso es conveniente tener una medida previa estándar del PPMS en la zona de la transición para tener acceso directo a las distintas contribuciones a la HC en torno a la transición y también al coeficiente de acoplamiento térmico entre la muestra y el portamuestras.

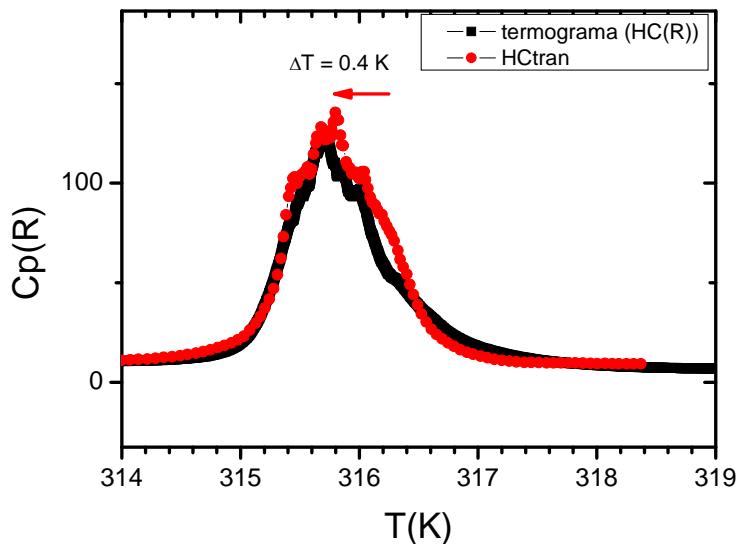
La diferencia de T observada entre las distintas medidas tiene su origen en la dinámica de las dos técnicas usadas. En ambos casos, la temperatura medida, es la temperatura del portamuestras, que difiere ligeramente de la temperatura de la muestra. La diferencia de temperaturas se puede estimar como:

$$\Delta T = T_{porta} - T_{muestra} = \frac{C_{muestra}}{k_g} \cdot \frac{dT_{muestra}}{dt} \cong \frac{C_{muestra}}{k_g} \cdot \frac{dT_{porta}}{dt} = \tau \frac{dT_{porta}}{dt}$$

En primera aproximación, la variación térmica de la temperatura de la plataforma se puede igualar a la de la muestra. De esta manera se puede estimar el tiempo de relajación del equilibrio térmico entre la muestra y el portamuestras. Este tiempo da una idea del acoplamiento térmico de la muestra con la plataforma.

Ya que la técnica del termograma tiene una variación de la temperatura muy lenta, esta diferencia de temperatura es muy pequeña (1mK/s), calculándose del orden de 50 mK. En el caso del análisis en el PPMS, este valor va a ser mayor al tener una variación de T mucho mayor, del orden de 0.3 K/s.

En el caso del termograma, para el equilibrio térmico entre la muestra y el vaso calorimétrico hay que considerar la conductividad de la muestra, que normalmente es bastante masiva. En el PPMS, el equilibrio térmico se realiza a través de la conductividad de la grasa, no teniendo en cuenta la conductividad de la muestra (muestras planas y pequeñas).



En primera aproximación, para poder estimar la diferencia de temperaturas entre la muestra y la plataforma, se va a considerar que la variación de temperatura con el tiempo es similar en ambas, algo que se cumple en equilibrio térmico. En este caso, con el valor de coeficiente de acoplamiento térmico medido en una medida estándar en el PPMS se puede obtener la conductividad de la grasa, K_g .

$$Acoplamiento = \frac{K_g}{K_g + K_w}$$

Donde K_w es la conductividad de los hilos que sujetan la plataforma.

Esto nos permite obtener un valor para $\tau=1.6$ s a 300 K o de $\tau=1.3$ s a 350 K que da lugar a variaciones en T de 0.3K – 0.5 K entre la plataforma y la muestra. Estos valores encajan perfectamente con el observado experimentalmente.