Projeto de um calorímetro utilizando o método de relaxação térmica

L.S. Azechi, R.F. da Costa, A.N.Medina e F.C.G. Gandra

Departamento de Eletrônica Quântica

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

13083-970, Campinas, SP, Brasil

Recebido em 29 de março, 1996

Descrevemos neste trabalho o projeto de um calorímetro apropriado para pequenas amostras e de fácil implementação para qualquer intervalo de temperatura. O método de medida é baseado na relaxação térmica da amostra, ou seja, no fato de que sua temperatura tende a igualar-se à de suas vizinhanças após a aplicação de um pulso de calor. Descrevemos o método, bem como a aparelhagem utilizada e mostramos alguns resultados, os quais comprovam a sua eficiência.

In this work a specific heat apparatus based on the sample thermal relaxation method is presented. The system is designed for small samples and can be implemented for any temperature range. A full description of the system is given together with some results which ensure the capability of the method.

I. Introdução

Medidas de calor específico em função da temperatura se constituem em uma das mais importantes medidas existentes em "bulk" devido à grande quantidade de informações que podem ser extraídas. No estudo de metais, por exemplo, podemos determinar a densidade de estados eletrônica no nível de Fermi, obter informações sobre a rede (fonons), estudar transições (magnéticas, supercondutoras, estruturais), determinar parâmetros de campo cristalino[1,2], etc. Justifica-se, portanto, todo o esforço dedicado ao desenvolvimento de um calorímetro.

A escolha do método de medida depende basicamente da faixa de temperatura de interesse, da quantidade de amostra, da precisão e da sensibilidade desejadas. O método de relaxação[3] é bastante conveniente para pequenas amostras (desde 5mg), apresentando boa precisão (ao redor de 5%) e é possível implementá-lo para qualquer intervalo de temperatura. Esta técnica substitui com vantagens a técnica adiabática convencional, a qual funciona melhor em baixas temperaturas (<40K) e necessita de um bom isolamento térmico, algo não muito simples de se conseguir em temperaturas criogênicas.

Neste trabalho descrevemos um calorímetro, baseado no método de relaxação, implementado para medidas em baixa temperatura ($1.5<T<60$ K) e amostras com massa entre 5 e 200 mg.

II - O Método de Relaxação

O método de relaxação foi utilizado em várias configurações de calorímetros[3−6]. Essencialmente, o método consiste na análise da variação da temperatura da amostra em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor. Para descrever o método vamos considerar o diagrama ilustrado na figura 1. Um substrato, composto por suporte de amostra, aquecedor e sensor de temperatura, é sustentado por fios presos a um reservatório térmico. Estes fios são também utilizados para conduzir corrente para o aquecedor do substrato e irão ainda conduzir calor do substrato para o reservatório. O sistema, composto pelo reservatório térmico mais substrato, encontra-se dentro de um recipiente onde se faz vácuo de isolamento. Supomos o sistema inicialmente a uma temperatura uniforme T_0. A seguir ligamos uma corrente constante I, a qual dissipa uma energia E por efeito Joule no aquecedor que se encontra preso ao substrato. Parte desta energia será absorvida pelo substrato (E_{abs}), aquecendo-o, de modo que sua temperatura passa a ser $T(t) > T_0$. Devido à diferença de temperatura entre substrato e reservatório de calor, os fios passam a conduzir energia E_{con}. Assim, desprezando perdas de calor por convecção, pois o sistema está em vácuo, e irradiacão, pois $T(t)$ será sempre apenas um pouco maior que $T_0(\sim 0.2\text{K})$, teremos $E = E_{abs} + E_{con}$. Derivando com relação ao tempo teremos $P = P_{abs} + P_{con}$. A potência conduzida pelos fios é dada por:

$$P_{con} = \sum_i \kappa_i (T(t) - T_0) = \kappa \Delta T \tag{1}$$

onde κ_i é a condutância de cada fio, κ é a condutância térmica total e ΔT é definido como sendo $T(t) - T_0$.

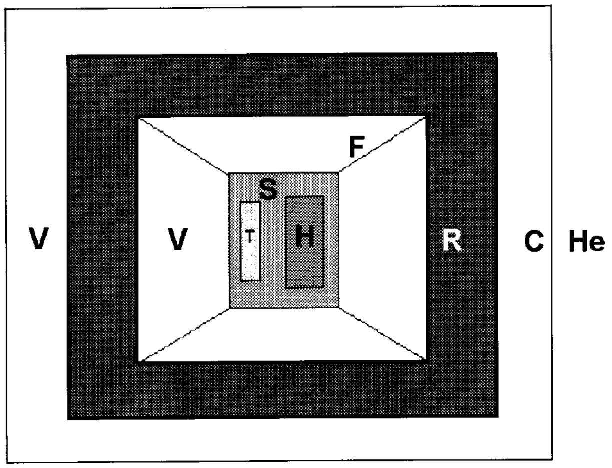

Figura 1: Diagrama esquemático de um calorímetro mostrando um substrato preso a um reservatório térmico (R). Os fios de sustentação (F) também conduzem corrente para o aquecedor (H) e calor para o reservatório (R). O suporte de amostra (S) juntamente com o sensor de temperatura (T) e o aquecedor formam o substrato, que permanece em vácuo e fechado por uma capa externa (C). Todo este 'sistema' esta em banho de He líquido.

A potência absorvida pelo substrato é dada por:

$$P_{abs} = C\frac{d}{dt}(T - T_0) = C\frac{d}{dt}\Delta T \tag{2}$$

onde C é a capacidade térmica do substrato, considerada constante durante o processo.

Assim teremos

$$P = C\frac{d}{dt}\Delta T + \kappa \Delta T \tag{3}$$

À medida que o substrato absorve energia, ΔT aumenta e, consequentemente, maior é a quantidade de energia conduzida para o reservatório de calor. Após um tempo suficientemente longo, toda a energia fornecida ao substrato será conduzida pelos fios e a temperatura do substrato ficará estável. Teremos então:

$$P = \kappa \Delta T_{\max} \tag{4}$$

Se nesse instante (definido como sendo $t = 0$) desligamos a corrente, os fios conduzirão apenas a energia que ficou acumulada no substrato. Assim a temperatura T diminuirá gradativamente até que chegue em $T = T_0$. Como $I = 0$ temos $P = 0$ e a equação (3) fica:

$$C\frac{d}{dt}\Delta T + \kappa \Delta T = 0 \tag{5}$$

A solução desta equação diferencial, com a condição $\Delta T(0) = \Delta T_{\max}$ é dada por:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-t/\tau} \tag{6}$$

onde definimos $\tau = C/\kappa$.

Assim, conhecendo a potência dissipada no substrato e medindo a diferença de temperatura máxima $\Delta T_{\max}$ obtemos a condutância térmica κ usando a equação 4. Uma vez de posse da curva experimental de decaimento $\Delta T(t) \times t$ podemos determinar o valor da constante de tempo τ pelo ajuste com a expressão (6). Desse modo determinamos a capacidade térmica C do substrato dada por:

$$C = \tau \kappa = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \tag{7}$$

III. Montagem Experimental

O projeto de um substrato adequado, composto de suporte de amostra, aquecedor e sensor de temperatura é o passo mais importante na elaboração de um calorímetro. Os dois fatores principais são o valor da capacidade térmica do substrato e sua dependência com a temperatura. A capacidade térmica do substrato deve ser sempre a menor possível dentro do intervalo de temperatura de interesse, pois desejamos que a contribuição da amostra à capacidade térmica total (substrato + amostra) seja predominante. Assim a escolha apropriada de um suporte de amostra é fundamental. A figura 2 mostra dados de calor específico de alguns materiais. Se o intervalo de temperatura de interesse for abaixo de 120 K então, dentre os materiais na figura 2, a safira parece ser o material mais adequado. Acima disso a prata aparentemente é melhor, mas nesse caso surgem dificuldades como, por exemplo, isolar eletricamente o sensor de temperatura do aquecedor. Observamos que a grandeza importante é, na verdade, a capacidade térmica do substrato de modo que talvez o alumínio, por exemplo, possa ter melhor desempenho que a prata, dependendo das respectivas massas utilizadas. É necessário verificar qual a menor dimensão física possível que se consegue com cada material, medir sua massa, calcular a capacidade térmica, verificar sua resistência mecânica para, só então, comparar. Obviamente, o material que tiver a menor capacidade térmica no intervalo de temperatura desejado é o melhor candidato a suporte de amostra. Além disso deve-se considerar também a condutividade térmica desses materiais, que deve ser a mais alta possível. Se o material utilizado possui baixa condutividade térmica o tempo de relaxação interno[3] poderá ser significativo com relação ao tempo de relaxação da amostra, ocasionando um efeito de relaxação multipla. Além disso, um substrato com boa condutividade térmica permite o aquecimento uniforme da amostra. Outros materiais, além dos aqui mencionados, devem ser pesquisados e talvez utilizados, dependendo da conveniência e disponibilidade.

A escolha do sensor de temperatura dependerá muito do intervalo de temperatura desejado e também da sensibilidade do equipamento de leitura disponível. É necessário que o sensor seja o menor possível e, muito importante, que o contato térmico com o suporte de amostra seja eficiente. Com relação ao aquecedor, a melhor opção é evaporar um filme resistivo numa das faces do suporte de amostra.

Um outro ponto de extrema importância é a precisão do controle de temperatura do reservatório de calor, sem o qual não há a menor possibilidade de se construir um calorímetro. É necessário um, controlador com capacidade para estabilizar a temperatura em, pelo menos, décimos de $\Delta T_{\max}$.

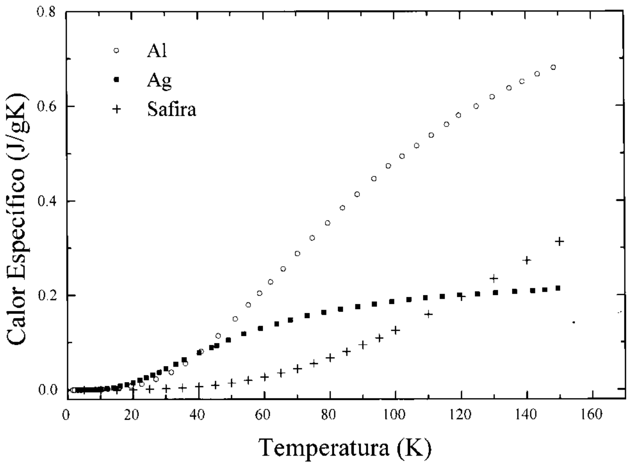

Figura 2: Dados de calor específico (tirados da literatura[7]) de alguns materiais apropriados para projetos de substrato.

Na figura 3 mostramos um esquema detalhado do substrato utilizado na nossa montagem. O substrato é composto por uma lamina de safira ($6 \times 10 \times 0.4$ mm) sobre a qual evaporamos um filme de níquel-cromo (espessura ~830 Å) numa das faces e alumínio (~1300 Å) na outra. O filme de níquel-cromo é o elemento resistivo que dissipa potência no substrato. Para suportar o substrato, utilizamos quatro fios de manganin (84%Cu, 12%Mn, 4%Ni), presos às ranhuras feitas no substrato em cada extremidade, mas ligados eletricamente ao filme de Ni-Cr. Deste modo, usamos dois fios para conduzir a corrente e os outros dois para ler a ddp resultante e determinar a potência dissipada P. Esses fios são ainda os elementos que conduzem calor do substrato para o reservatório de calor. Salientamos aqui a importância destes fios com relação ao intervalo de temperatura desejado. Em baixas temperaturas o calor específico costuma ser muito pequeno (ordens de grandeza menor que em temperatura ambiente). Isto faz com que a constante de tempo $\tau(= C/\kappa)$ seja também muito pequena. Então a utilização de fios com uma certa resistência térmica faz-se necessária para que a constante de tempo seja mensurável. Por exemplo, com fios de cobre de diâmetro $\phi = 80\mu$m, τ ficou ao redor de 50 ms em T=4.3 K, sendo que o menor intervalo de tempo para aquisição com o equipamento utilizado na sua escala mais sensível é de 62ms. Para aumentar a constante de tempo utilizamos fios de manganin ($\phi = 80\mu$m), cuja condutividade térmica é cerca de trinta vezes menor que a do cobre em 4.3 K (a utilização de gás em baixa pressão ao invés de vácuo é descartada porque também reduz muito o tempo de decaimento). Em temperaturas maiores onde τ passa a ser muito alto, pois a capacidade térmica C fica grande, é conveniente usar fios bons condutores de calor para diminuir o tempo de aquisição que pode tornar-se proibitivamente grande, gerando dois problemas: (i) a dificuldade em manter a temperatura do reservatório de calor constante ao longo do tempo de aquisição e (ii) um tempo de aquisição por demais demorado. Se τ for da ordem de 50 s entao a aquisição demorará pelo menos 500 s, pois devemos tomar pontos em toda a exponencial de modo a obter um bom ajuste. Além disso há o tempo necessário para a estabilizacão de temperatura do reservatório térmico e o tempo de aquecimento do substrato (10τ).

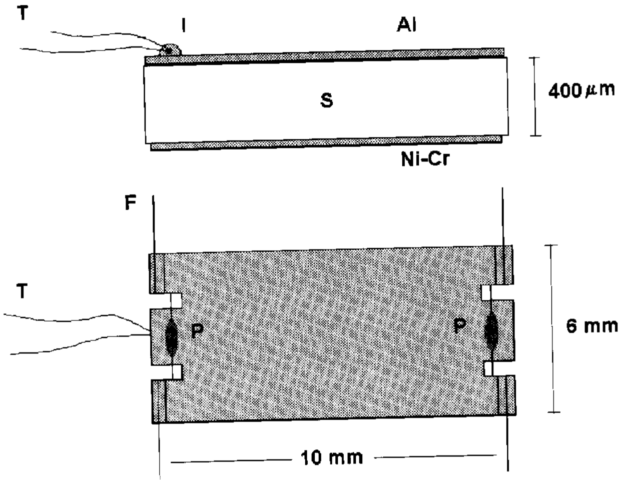

Figura 3. Detalhe do substrato utilizado em nossa montagem. Foram depositados filmes de Al e Ni-Cr sobre as superfícies do suporte de safira (S). O termopar (T) Au:Fe-Cromel é soldado com índio ao filme de Al e os fios de sustentação (F) são ligados eletricamente ao filme de Ni-Cr por meio de tinta prata (P).

Sobre o filme de alumínio, na outra face do substrato, fixamos uma junção de um termopar (Au:Fe 0.07% Cromel) usando índio como elemento adesivo. A outra junção fixamos no reservatório de calor também com índio, de modo que podemos determinar a diferença de temperatura entre suas junções $\Delta T(t)$ a cada instante.

Na figura 4 mostramos o esquema da montagem do substrato dentro do reservatório térmico (e recipiente de vácuo) e na figura 5 o sistema de aquisição completo. O calorímetro é inserido dentro de um criostato em banho de hélio, que pode ser bombeado permitindo a obtenção de temperaturas entre 1.5 e 4.2K. O reservatório térmico é ligado ao recipiente externo que permanece na temperatura do banho de He, por uma haste metálica (H na fig. 4) que denominamos vínculo térmico. Este deve ser ajustado de forma a permitir que o reservatório térmico atinja a temperatura do banho mas também que o controlador de temperatura consiga elevar sua temperatura com nível de potência adequado. No controle de temperatura do reservatório térmico utilizamos um sensor calibrado tipo "carbon-glass", CGR 2000, acoplado a um controlador de temperatura da Lake Shore. O vácuo no interior do recipiente ($\sim 6 \times 10^{-6}$ torr) foi feito com uma bomba turbomolecular Edwards, modelo EXP70 (embora outros sistemas de bombeamento possam ser utilizados) e a vedação com "o'ring" de índio. Através de interface GPIB automatizamos todo o sistema de aquisição, desenvolvendo programas próprios em linguagem basic.

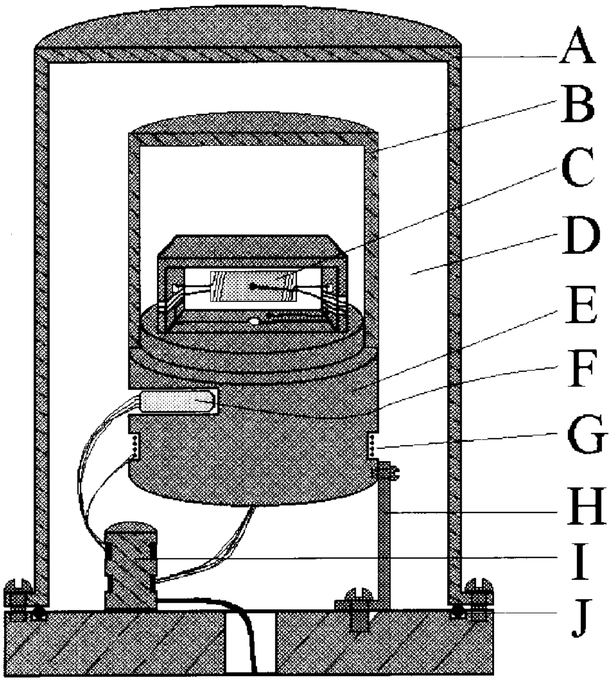

Figura 4: Esquema da montagern atual do calorímetro. Os fios são todos ancorados termicamente (em T=4.17 K) no poste de ancoramento (I) antes de sairem do sistema. A- camisa de vácuo; B-"shield" interno; C-substrato; D-vácuo de isolamento; E- reservatório térmico; F-sensor de temperatura CGR2000; G- aquecedor do reservatório térmico; H-vínculo térmico; J- anel de vedação de índio.

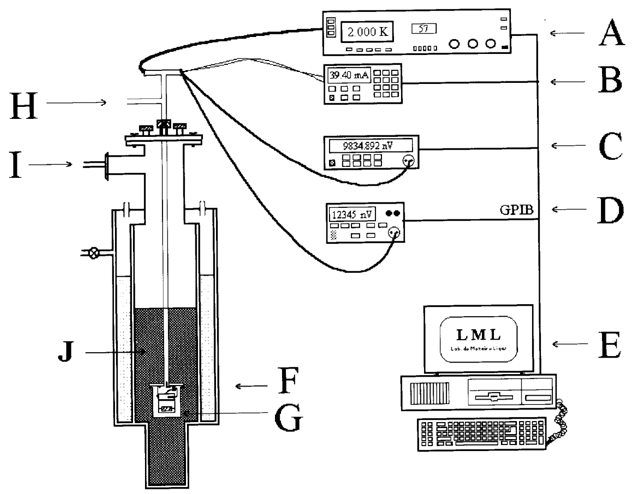

Figura 5: Diagrama de ligação do equipamento eletrônico e do criostato. A- controlador de temperatura Lake Shore, mod. DRC 91 CA; B-fonte de corrente Keithley, mod.224; C-nanovoltímetro Keithley, mod.182; D-nanovoltímetro Keithley, mod.181; E-computador 386sx; F-criostato de hélio; G-cabeça do calorímetro; H-saída para bomba de vácuo; I-recuperação de hélio; J- reservatório de He líquido.

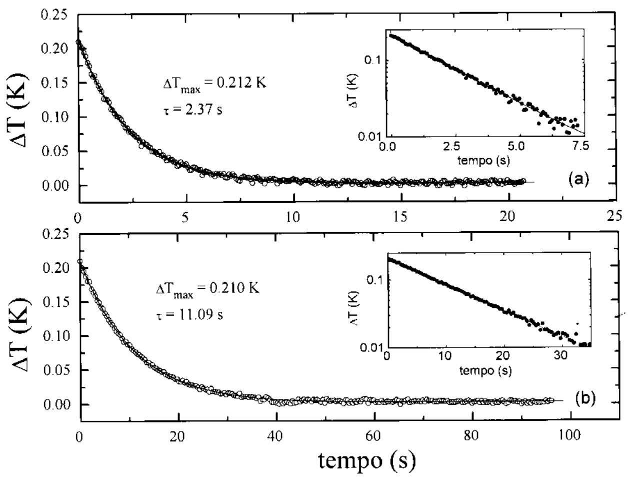

Figura 6: (a) curva de decaimento da diferença de temperatura entre substrato de safira e reservatório térmico em função do tempo. A curva contínua representa o ajuste obtido e os parâmetros de ajuste são determinados com erro da ordem de 1%. (b) decaimento obtido para o mesmo substrato com amostra de 119.85mg Al. No inset o gráfico mono-log comprova a linearidade deste decaimento. As duas curvas foram obtidas a T=lOK.

IV. Resultados

Na figura 6a mostramos uma curva de decaimento de $\Delta T \times t$ com 256 pontos para o substrato de safira descrito acima. Um ajuste desta curva nos fornece $\tau = 2.37$ s e $\Delta T_{\max} = .212$ K com erro de 1%. A potência dissipada no aquecedor foi de P=14.5 μW. Assim a capacidade térmica do substrato em T=10 K é, de acordo com a relação (7) acima, $C_{\text{sub}} = 1.62 \times 10^{-4}$ J/K com erro de 2.5%. Na figura 6b mostramos uma curva para o mesmo substrato mais amostra de alumínio (m=119.85 mg) que foi colada com pequena quantidade de tinta prata sobre o filme de alumínio. Neste caso a capacidade térmica total é $C_{\text{tot}} = 3.59 \times 10^{-4}$ J/K. Deste modo o calor específico do alumínio em T=10 K é:

$$c = \frac{C_{\text{tot}} - C_{\text{sub}}}{m} = 1.64 \times 10^{-3} J/gK \quad (\pm 5\%) \qquad (8)$$

Na literatura[7] encontramos o valor $c = 1.73 \times 10^{-3} J/gK$. A concordância é bastante satisfatória, apresentando uma diferença de 5.5%.

Para testar o sistema em função da temperatura utilizamos uma amostra de alumínio (m=119.85 mg) no substrato e medimos a capacidade térmica desse conjunto (substrato+amostra). Acima de 20K, porém, o tempo de relaxação ficava muito grande tornando demasiado demoradas as aquisições. Optamos então por reduzir a massa da amostra de alumínio para m=24.64mg. Com isso a capacidade térmica do conjunto substrato + amostra ficava menor e consequentemente o tempo de relaxação τ também, tornando as medidas acima de 20 K viáveis. Descontando a capacidade térmica do substrato medida préviamente (figura 7a) deste total e dividindo o resultado pela massa da amostra (ou seja, aplicando a relação 8) obtemos o calor específico do alumínio em função da temperatura. Na figura 7b mostramos a comparação dessa amostra de alumínio com dados de literatura[4], evidenciando a eficácia do método. Na figura 8a temos uma medida de calor específico de uma fita de nióbio, tratado termicamente por 5 dias a 900°C, mostrando a transição supercondutora em $T_c \sim 9.1$ K. Esses dados estão de acordo com dados de literatura obtidos por Bachmann et al[3]. Na figura 8b temos uma medida de Ce_3Al o qual possui uma transição antiferromagnética em aproximadamente 3 K, de acordo com dados de calor específico medidos por Suzuki et al[8].

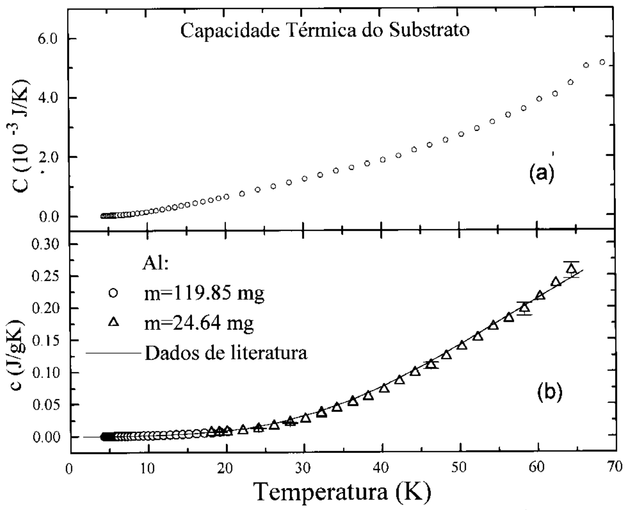

Figura 7: (a) Capacidade térmica do substrato de safira em função da temperatura; (b)- : Comparação dos valores obtidos para o calor específico de alumínio com valores da literatura. Aqui usamos duas amostras: uma com massa m=119.85 mg para 4.2<T<20 K e outra com massa m=24.64 mg para 18<T<65 K.

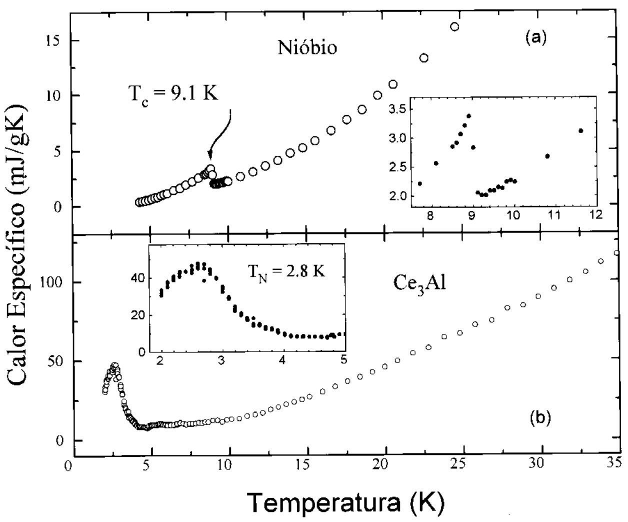

Figura 8: (a) calor específico de nióbio onde destacamos a transição supercondutora em aproximadamente 9.1 K, mostrada em detalhes no inset. (b) - calor específico de Ce_3Al onde se observa uma transição antiferromagnética em T 2.8 K (em detalhe no inset), em concordância com dados de Suzuki et al[8].

V. Conclusão

Desenvolvemos um calorímetro baseado no método de relaxação térmica, o qual funciona muito bem em temperaturas baixas como mostram os resultados. O calorímetro é suficientemente sensível a variações no valor do calor específico tornando possível a detecção de transições de vários tipos. A precisão é melhor que 5% e a repetibilidade é de aproximadamente 2%. A implementação para temperaturas acima das aqui apresentadas é muito simples, bastando basicamente a troca dos fios de manganin que sustentam o substrato por fios com maior condutividade térmica como cobre, por exemplo. Pode-se também controlar o tempo de relaxação pela quantidade de amostra utilizada.

Uma vez dominada, a técnica de relaxação térmica apresenta-se como uma das técnicas mais versáteis simplificando a difícil tarefa de medir calor específico de materias em função da temperatura. O método se mostra muito eficiente mesmo para medidas muito pequenas de capacidade térmica na região de baixa temperatura. A contribuição do material utilizado para prender a amostra no suporte pode ser avaliada e é desprezível no caso de tinta prata ou pasta térmica em pequena quantidade. A montagem permite ainda medidas em amostras na forma de pó, bastando desenvolver um esquema adequado para prender a amostra junto ao suporte.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da FAPESP, CNPq e FAEP-Unicamp. Os autores dedicam este trabalho ao colega L.S. Azechi, falecido em 28 de fevereiro de 1996.

References

1. H. Rietschel, B. Renker, R. Felten, F. Steglich, G. Weber, J. Mag. Mag. Mat., **76**, 105 (1988).
2. J. Blanco, M. de Podesta, J. Espeso, J. Gomes-Sal, C. Lester, K. McEwen, N. Patrikios, J. Fernandez, Phys. Rev. B, **49**, 15126 (1994).
3. R. Bachmann, F. J. Disalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas and R. B. Zubeck, Rev. Sci. Instrum. **43**(2), 205, (1972).
4. Ichiro Hata, Rev. Sci. Instrum. **50**(3), 292 (1979).
5. D. Durek and J. Baturic-Rubcic, J. Phys. E vol.**5**, 424 (1972).
6. S. Zochowski, M. de Podesta, C. Lester, K. McEwen, Physica B **206& 207**, 489 (1995).
7. Y. S. Touloukian and E. H. Buyco, *Thermophysical Properties of Matter* vol.4 - IFI/Plenum New York-Washington (1970).
8. T. Suzuki, Y. Aoki, S. Nishigori, T. Fujita, Y. Murashita and J. Sakurai, J. Magn. Magn. Mat. **90& 91**, 482 (1990).