

Anexos

A Preparación de las muestras

Dado el carácter experimental de este estudio, la preparación de las muestras de material que se han medido ha sido el principal trabajo de laboratorio. Puesto que cada medida es diferente y tiene distintas condiciones, es importante detallar cómo se ha elaborado cada muestra.

A.1 Muestra para la medida magnética

El equipo de medida empleado para llevar a cabo esta medida ha sido el MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*), de Quantum Design, que es un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*). El procedimiento se basa en la medida de la magnetización para ciertas condiciones de campo y temperatura que regula el propio magnetómetro en función de cómo sea programado.

El funcionamiento de un magnetómetro SQUID se basa en el efecto Josephson continuo, que se refiere al fenómeno de una corriente continua que atraviesa un aislante en ausencia de un campo electromagnético externo por efecto túnel. Se obtiene al aplicar un campo magnético a una unión de Josephson. El campo magnético produce un desfase entre los pares de Cooper que atraviesan la unión, el cuál puede producir interferencias destructivas entre los pares de Cooper, lo que constituye una reducción de la corriente máxima que puede atravesar la unión.

Debido al funcionamiento de este magnetómetro, lo que se hará será introducir una muestra del compuesto ($9,58mg$) en el interior de una cápsula de masa $39,16mg$, que se utiliza como portamuestras, cuyas propiedades magnéticas son conocidas.

Una vez se cuenta con esta cápsula en cuyo interior se encuentra la muestra de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ se procede a introducirla en una pajita de plástico de modo que la muestra quede a una altura concreta que es la requerida para que la cápsula quede alineada con una de las dos bovinas secundarias del magnetómetro, para poder tomar las medidas de manera adecuada. Lo que se mide es la inductancia de las dos bovinas secundarias y la diferencia entre ambas se corresponderá con la señal magnética que produce la muestra.

A.2 Muestra para la medida de capacidad calorífica

El equipo de medida empleado para llevar a cabo esta medida es el PPMS (*Physical Properties Measurement System*), de Quantum Design.

El procedimiento de medida de la capacidad calorífica se basa en el análisis por relajación térmica. Esto se basa en aplicar un pulso de calor a la muestra para luego medir la respuesta de su relajación térmica. A partir de esta relajación el equipo de medida extrae la capacidad calorífica. El rango de temperaturas que se ha escogido va desde los $0,4K$ hasta los $30K$. El campo magnético será una constante para cada batería de medidas.

El calorímetro empleado para llevar a cabo la medida (ver Figura 14) se compone de una plataforma de zafiro con cuatro hilos muy finos que la sujetan conectados a un baño térmico. La disipación térmica que producen estos hilos está calibrada.

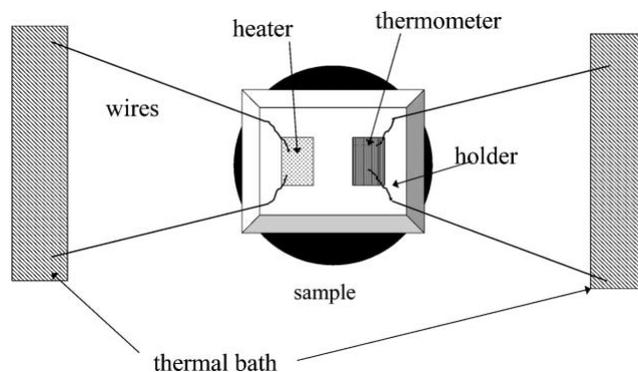


Figura 14: Calorímetro empleado para la medida de la capacidad calorífica. La vista de este esquema se correspondería con la vista desde abajo del sistema de medida, estando situada la muestra encima del propio calorímetro. [6]

Dado que la medida requiere que la muestra sea lo más homogénea posible, y puesto que las características mecánicas del compuesto hacen que sea muy complicado poder hacer esto, lo que se hace es preparar una mezcla del compuesto $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ ($1,8mg$) junto con la grasa térmica Apiezon N ($2,35mg$) cuyas propiedades térmicas son conocidas.

A.3 Muestra para la medida de conductividad térmica

Del mismo modo que para la medida de la capacidad calorífica, el equipo de medida empleado para llevar a cabo esta medida de la conductividad térmica es el PPMS, de Quantum Design.

Debido a la naturaleza de la medida de conductividad térmica, la cual se basa en estudiar la conducción del flujo de calor a lo largo de la muestra cuando se aplica un gradiente de temperatura entre dos planos paralelos de la misma, es importante tener en cuenta varios factores.

Esta muestra se ha preparado por una parte primero para el $Gd(HCOO)_3$, ya que es la muestra que definitivamente se decidió medir primero. Para este material la preparación de la muestra ha sido simple ya que la propia estructura macroscópica del $Gd(HCOO)_3$, que se presenta como un polvo, facilita la elaboración de la pastilla que será empleada para llevar a cabo la medida. Una característica a tener en cuenta a la hora de preparar la muestra de medida es que el contacto con las placas ha de ser lo mejor posible para que el calor se transmita a la muestra, de modo que la superficie de contacto debe ser lo más amplia posible. Las dimensiones de la pastilla son aproximadamente de $1mm$ de altura y $7mm$ de diámetro, ajustándose adecuadamente al calorímetro que se utilizará en la medida. La elaboración de la pastilla ha consistido en el prensado de unos $120mg$ del compuesto.

También se preparó una muestra para llevar a cabo la medida de κ para el compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$, que es más complicada de elaborar. Es necesario tener en cuenta que los nanotubos de carbono (que son la parte de la molécula que transmitirá el calor) tienen como orientación preferencial a las caras superior e inferior de la membrana de muestra que se obtiene en la síntesis de la misma. Por todo esto, lo que se hace es cortar unas diez o doce láminas de un tamaño concreto que se ajuste a las dimensiones del calorímetro y situarlas de modo que la orientación de los nanotubos sea paralela a la dirección de transmisión del calor. Para aportar resistencia mecánica y un mejor contacto, lo que se hace es añadir al $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$ un compuesto cuyas propiedades térmicas son conocidas, de modo que en el análisis posterior de los datos se podría extraer la contribución no deseada de este compuesto añadido. Finalmente esta medida de la conductividad no ha sido llevada todavía a cabo, en parte debido a los resultados positivos obtenidos para el $Gd(HCOO)_3$.

B Modelo de Debye para la capacidad calorífica

En este modelo se tiene en cuenta que la velocidad del sonido en un sólido es constante para cada polarización, al igual que en un continuo elástico clásico. La relación de dispersión viene dada por la expresión:

$$\omega = vk \quad (20)$$

Donde v es la velocidad del sonido. La densidad de estados será por lo tanto:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{Vk^2}{2\pi^2v^3} \cdot \frac{d\omega}{dk} \quad (21)$$

Si hay N celdas primitivas, el número total de modos acústicos de fonones será N . Se define la frecuencia de Debye ω_D como aquella que cumple:

$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = \frac{V}{6\pi^2v^3} \cdot \omega_D^3 \rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2Nv^3}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

A la frecuencia de Debye se le asocia el vector de ondas de Debye k_D . En este modelo no se permiten modos con $k > k_D$.

$$k_D = \frac{\omega}{v} = \left(\frac{6\pi^2N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

A partir de las expresiones obtenidas y teniendo en cuenta que el número de ocupación de un estado viene dado por la estadística de Bose-Einstein, se llega a un valor para la energía interna de la red debida a la contribución de los fonones.

$$U = \int D(\omega)\langle n(\omega) \rangle \hbar\omega d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (24)$$

Al asumir la velocidad de los fonones independiente de la polarización, es necesario introducir un factor 3 a la expresión anterior.

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (25)$$

Donde $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$. De esta forma se definen dos parámetros nuevos, x_D y θ_D .

$$x_D = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad (26)$$

Se define así la temperatura de Debye θ_D , que es un valor constante para cada material, que viene dada por la siguiente expresión.

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \cdot \left(\frac{6\pi^2N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

La temperatura de Debye es un parámetro interesante para la caracterización de materiales, ya que numerosos fenómenos físicos dependen de este valor. A partir de (25) se obtiene la capacidad calorífica derivando con respecto de la temperatura.

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v^3k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} d\omega = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (28)$$

En el límite de bajas temperaturas se tiene que $x_D \rightarrow \infty$, ya que $T \rightarrow 0$. Por ello, el límite superior de (28) tiende a infinito. Esta integral presenta una convergencia.

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = 6 \sum_1^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (29)$$

El valor de $\sum_1^{\infty} \frac{1}{s^4}$ se obtiene de tablas matemáticas. De este modo se tiene un valor aproximado para la energía interna en el caso de $T \ll \theta$ que depende de T^4 .

$$U \cong \frac{3\pi^4 Nk_B T^4}{5\theta_D^3} \quad (30)$$

Y la capacidad calorífica en el límite de bajas temperaturas viene dada por la denominada ley T^3 de Debye [5].

$$C_V \cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cong \frac{234Nk_B}{\theta_D^3} \cdot T^3 \quad (31)$$

Además, para el caso de un sólido a bajas temperaturas $C_P \simeq C_V$.

C Figuras suplementarias

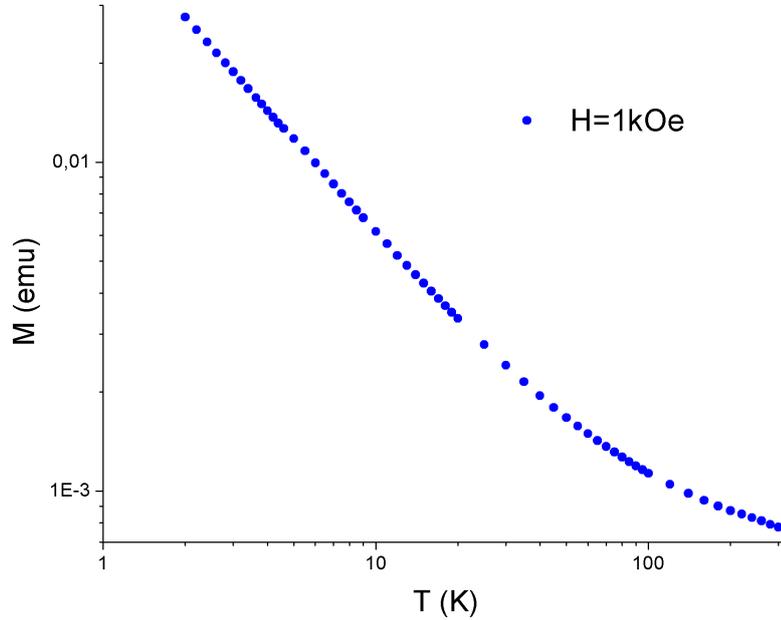


Figura 15: Datos medidos de la imanación para un campo aplicado de $B = 0,1T$ para un rango de temperaturas que va desde los $2K$ hasta los $300K$. Como se puede observar, la imanación aumenta a medida que la temperatura disminuye.

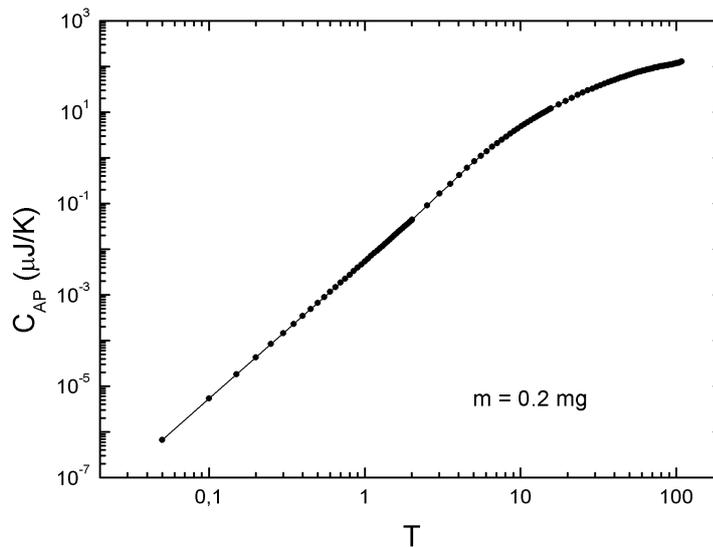


Figura 16: Capacidad calorífica de la grasa térmica empleada para la preparación de la muestra para la medida de la capacidad calorífica. Será necesario eliminar esta contribución a la capacidad calorífica total para obtener la C_P del compuesto de $MWCNT + [Gd(HCOO)_3]$.

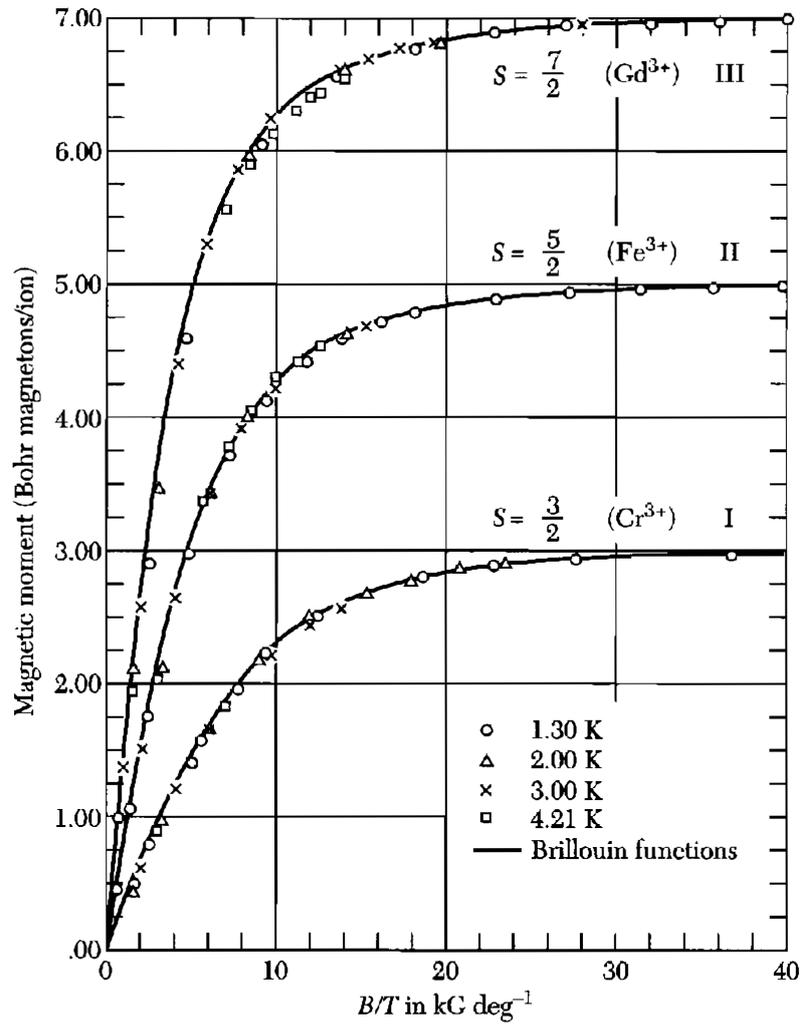


Figura 17: Representación del momento magnético en unidades de magnetón de Bohr frente a B/T para diferentes muestras magnéticas. El Gd como se puede ver satura a 7 para un valor de $B = 5T$, $T = 1,3K$. [5]

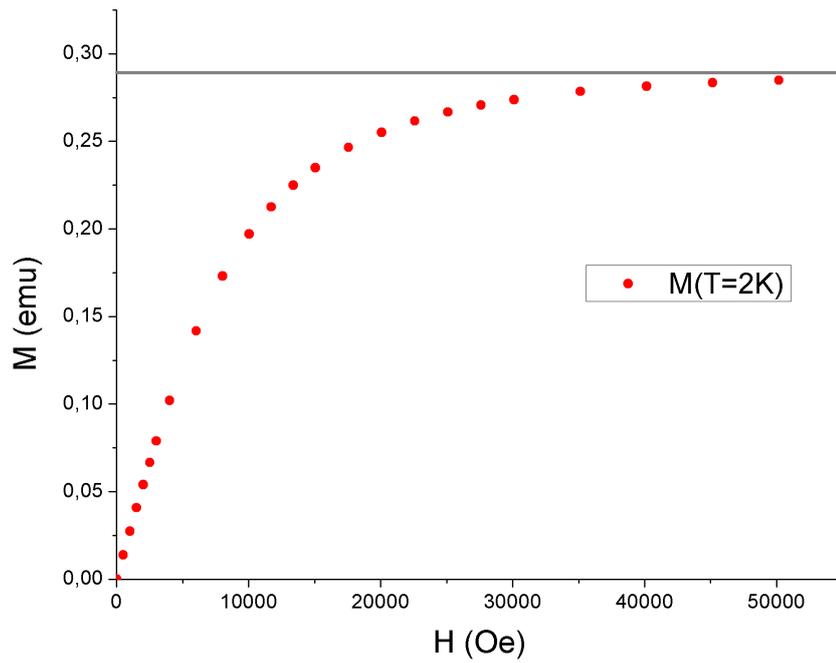


Figura 18: Valores medidos experimentalmente para la magnetización a temperatura constante de $2K$. En el análisis magnético se asume que la magnetización ya satura a un valor de $M = 0,284emu$, que es el valor representado con la línea horizontal en la parte superior de la gráfica.

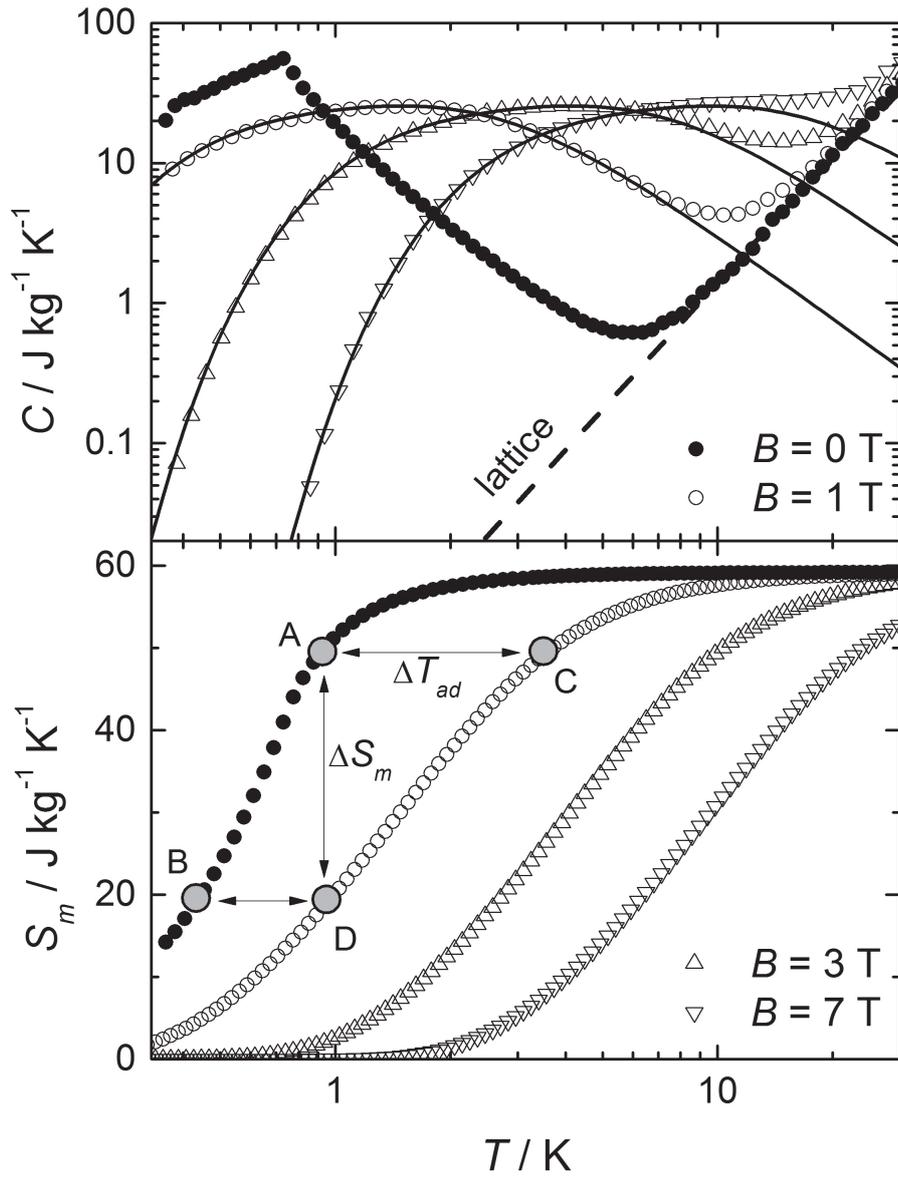


Figura 19: Valores medidos en estudios previos [2] para la capacidad calorífica del $Gd(HCOO)_3$ frente a la temperatura para diferentes valores del campo magnético aplicado (superior). Entropía magnética para este mismo compuesto frente a la temperatura (inferior).

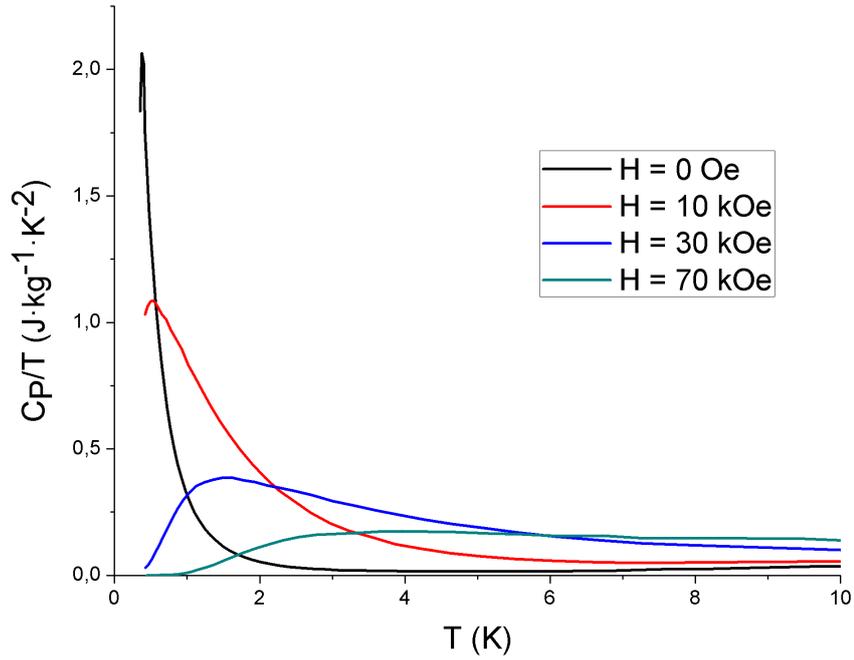


Figura 20: Representación de C_P/T en función de la temperatura para diferentes valores del campo aplicado. Se observa que la contribución por debajo de los $0,4K$ a la entropía magnética será despreciable para campos de $B \geq 3T$.

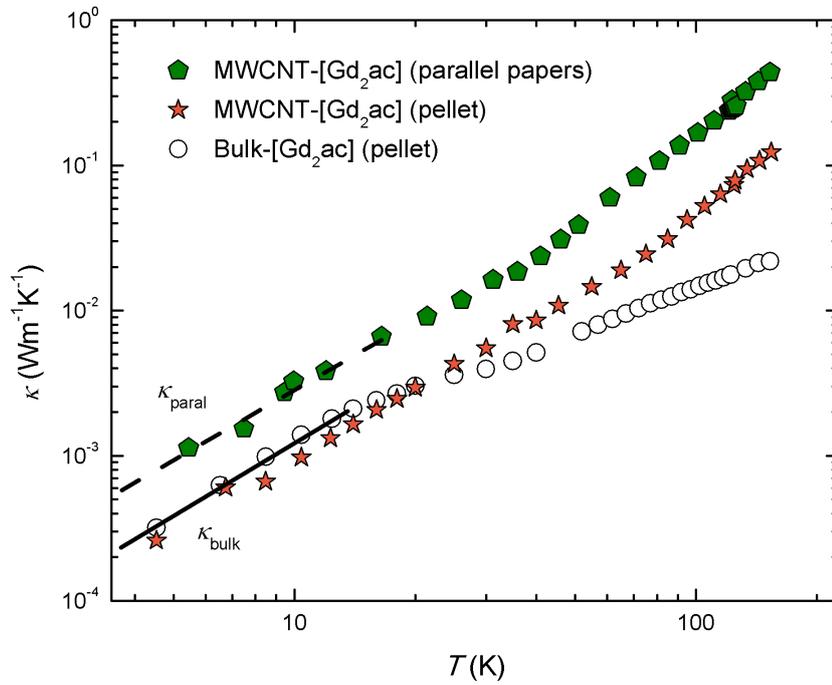


Figura 21: Conductividad térmica obtenida en estudios previos [1] para el compuesto de $MWCNT + [Gd_2Ac]$ y para el propio $[Gd_2Ac]$, representada en función de la temperatura.

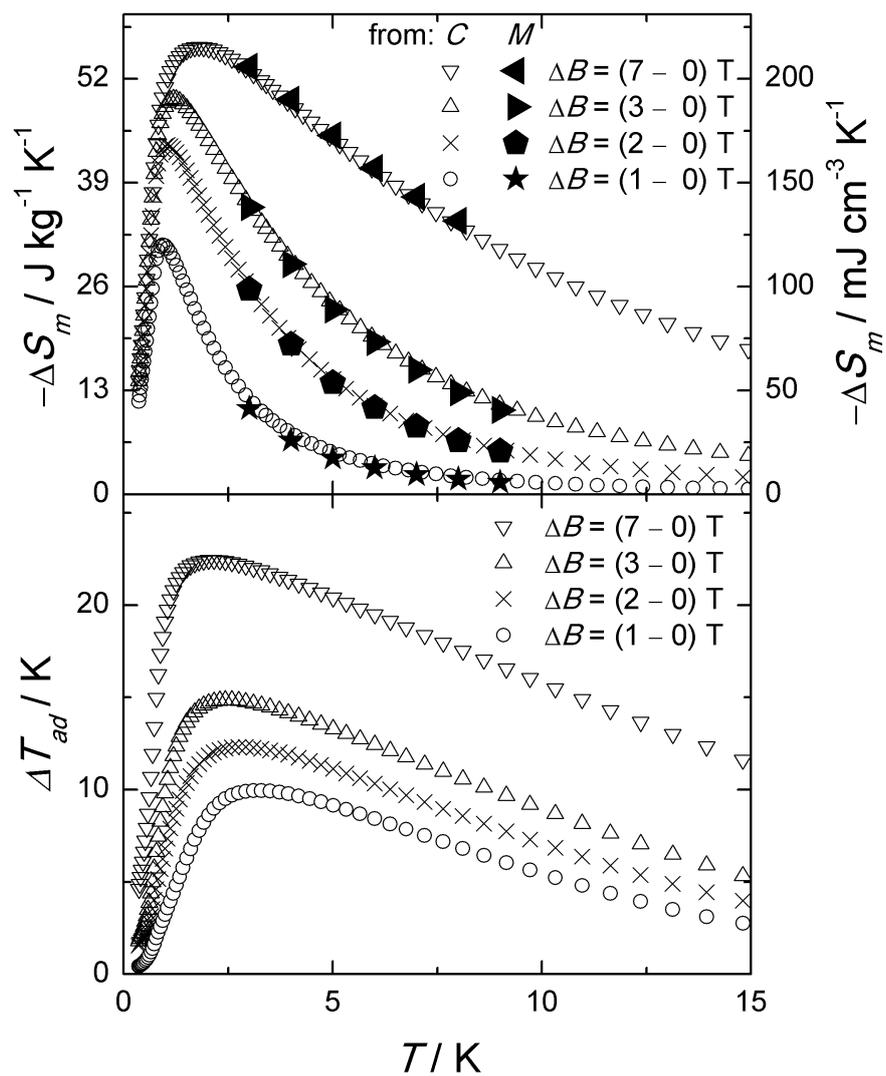


Figura 22: Caracterización completa del efecto magnetocalórico para el $Gd(HCOO)_3$. Se representan tanto $-\Delta S_m(T)$ como $\Delta T_{Ad}(T)$ frente a la temperatura. Estos resultados se obtuvieron a partir de los datos de capacidad calorífica. [2]



Figura 23: Polvo de formiato de gadolinio $Gd(HCOO)_3$ con el que se llevó a cabo tanto la síntesis del compuesto de $MWCNT+[Gd(HCOO)_3]$ como la pastilla prensada para la medida de la conductividad térmica (izquierda). Nanotubos de carbono empleados para la síntesis del compuesto de $MWCNT+[Gd(HCOO)_3]$ (derecha).

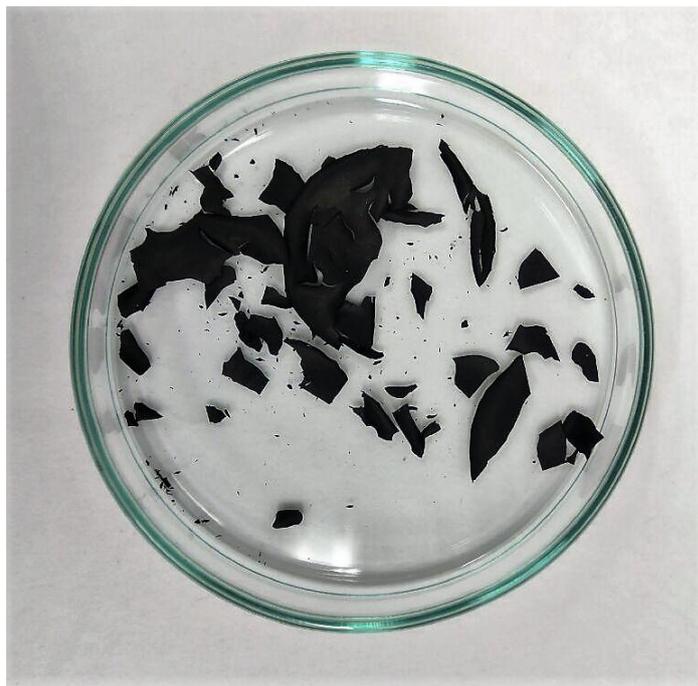


Figura 24: Compuesto sintetizado de $MWCNT+[Gd(HCOO)_3]$. El motivo por el cual se encuentra fragmentado con respecto a la membrana obtenida en la síntesis se debe a sus características mecánicas.

