

**OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA DE CALORIMETRIA A.C
USANDO MUESTRAS DE In Y M-AgI DONDE M ES UN ION
ALCALINO**

JAIME ALBERTO REYES ARANGO

**UNIVERSIDAD DEL QUINDIO
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
ARMENIA, 2006**

**OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA DE CALORIMETRIA A.C
USANDO MUESTRAS DE In Y M-AgI DONDE M ES UN ION
ALCALINO**

JAIME ALBERTO REYES ARANGO

Director Msc HERNANDO CORREA GALLEGO

**Trabajo de grado para optar el título de
Magíster en Ciencias de los Materiales**

**UNIVERSIDAD DEL QUINDIO
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
ARMENIA, 2006**

Quiero agradecer:

Al director del Trabajo: Profesor Hernando Correa

Al Grupo de Transiciones de Fase de la Universidad del Valle.

A Edgar Salazar pos su apoyo técnico.

A Alexander Agudelo por su colaboración en la obtención de medidas.

A los compañeros del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias.

por el acompañamiento en todo el proceso.

RESUMEN

La investigación en el área de las transiciones de fase ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas debido a su aplicación tecnológica. Recientemente, en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias, se implementó la técnica de Calorimetría AC de alta resolución, muy útil en el estudio de las transiciones de fase. Con el objetivo de mejorar la este sistema, en el presente trabajo se realizaron mediciones de calor específico en muestras de Indio de alta pureza y compuestos de la familia M-AgI, donde M es un ión alcalino, modificando parámetros como: frecuencia de excitación, función de excitación y potencia de iluminación entre otros. Además, se desarrolló el software necesario para la toma de datos y automatización del sistema. A partir de los resultados obtenidos con el Indio se optimizó y calibró la técnica de Calorimetría AC de alta resolución, obteniendo el valor adecuado de la presión del gas de intercambio para tener el régimen de trabajo, y los parámetros del *Lock-In*, el controlador de temperatura. Con las muestras de AgI, se estudió la variación de la forma de la curva de $1/|TAC|$ en función de la tasa de calentamiento y la frecuencia de excitación, encontrando un cambio de pico a escalón, lo cual se discute en términos de los tiempos de relajación de la muestra.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. RESUMEN	iii
2. INTRODUCCIÓN.....	1
3. TÉCNICA DE CALORIMETRÍA AC	3
4. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA (MONTAJE).....	7
A. ESTADO INICIAL.....	7
a). Sistema de gases.	7
b). Bomba de Vacío Mecánica ALCATEL.	7
c). Sistema de cámaras y porta muestra.	8
d). Fuente de luz.....	8
e). “Chopper”.	9
f). Un controlador de temperatura Lake-Shore 340.	9
g). Amplificador <i>Lock-In</i> Princeton Research modelo 5240.....	9
h). Computador Compaq DeskPro	9
i). Programa en LabView.....	10
B. OPTIMIZACIÓN AL SISTEMA.....	12
a). "Chopper" con frecuencia y forma de onda ajustable.....	12
i). La interfaz de usuario.	12
ii). La unidad de control.....	15
iii). El convertidor de señal digital a analógica -DAC-.	15
iv). La etapa de potencia.....	15
v). El motor lineal.....	16
b) Termómetro digital de temperatura ambiente.....	16
c) Versión mejorada del Software en LabView	17
i). Corrección de la temperatura de referencia de las termocuplas.	17
ii). Corrección del la temperatura de la muestra.....	17
iii). Representación grafica de $(1/ TAC)$ Vs Temperatura DC, en lugar de $(1/ TAC)$ Vs Temperatura del hornillo.....	17
iv). Automatización de la toma de barridos.....	17
5. FUNCIONAMIENTO	22

6. ANALISIS DE RESULTADOS.....	24
	Pág.
7. CONCLUSIONES.....	39
8. PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN EVENTOS	40
9. PERSPECTIVAS	41
BIBLIOGRAFIA	43
ANEXOS	44

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la Calorimetría AC	3
Figura 2. Producto de la frecuencia de excitación y la amplitud de la oscilación de temperatura de la muestra en función de la frecuencia de excitación.....	6
Figura 3. Ilustración esquemática del montaje del sistema de calorimetría AC.....	7
Figura 4. Esquema del montaje del portamuestras del sistema de Calorimetría AC.....	8
Figura 5. Interfaz de usuario de la primera versión del programa de Calorimetría AC, realizado en LabView®.....	10
Figura 6. Diagrama de flujo de la primera versión del programa “Calorimetría”, software realizado en LabView® para la adquisición de datos.	11
Figura 7. Ilustración esquemática del montaje optimizado del sistema de Calorimetría AC....	12
Figura 8. Esquema en diagrama de bloques del “chopper”.	13
Figura 9. Configuración de los porcentajes (P) y tipos (T) de cada segmento (en azul el valor del parámetro correspondiente).....	13
Figura 10. Fotografía del motor lineal del chopper.	16
Figura 11. Interfaz De Usuario (IDU) del programa “Calorimetría 2.0”, realizado en LabView®	18
Figura 12. Diagrama de flujo del programa “Calorimetría 2.0”, realizado en LabView®.....	19
Figura 13. Interfaz De Usuario (IDU) del programa “Calorimetría 3.0” realizado en Visual Basic 6.0.....	20
Figura 14. Diagrama de flujo del programa ”Calorimetría 3.0” desarrollado en Visual Basic 6.0	21
Figura 15. Temperatura de una muestra de In a medida que se calienta el hornillo, siendo calentada simultáneamente por una fuente de luz modulada.....	24
Figura 16. Forma de la curva de $1/ T_{AC} $ de una muestra de In de alta pureza. Obtenida por el sistema de Calorimetría AC de alta resolución.....	25
Figura 17. Barrido de DSC (calorimetría diferencial de barrido) de una muestra de In de alta pureza.	26
Figura 18. Forma de la curva de $1/ T_{AC} $ del In en función de la temperatura del hornillo, variando la constante de tiempo del <i>Lock-In</i> . (Atenuación de 24 dB)	27
Figura 19. Forma de la curva de $1/ T_{AC} $ del In en función de la temperatura del hornillo, variando la atenuación del <i>Lock-In</i> , (constante de tiempo un segundo).....	27
Figura 20. Temperatura de una muestra de In de alta pureza en función de la temperatura del hornillo, a una tasa de calentamiento de 10 K/min, variando la presión del He.....	29
Figura 21. Curvas de $1/ T_{AC} $ de In, variando la presión del gas de intercambio	29

Figura 22. Temperatura de una muestra de alta pureza In en función de la temperatura del hornillo variando la presión del gas de intercambio, usando el sistema optimizado	30
Figura 23. Temperatura de una muestra de alta pureza In en función de la temperatura del hornillo, variando la tasa de calentamiento.	31
Figura 24. Curvas de $1/ T_{AC} $ para muestras de In, variando la tasa de calentamiento.....	32
Figura 25. Curvas de $1/ T_{AC} $ para muestras de In, al variar la tasa de calentamiento del hornillo y usando “Calorimetría 2.0”	33
Figura 26. Curvas de $1/ T_{AC} $ para muestras de In al variar la Potencia de excitación, usando el programa “Calorimetría 2.0”.....	34
Figura 27. Calorimetría AC para una muestra de In, variando la frecuencia de excitación.....	35
Figura 28. Producto de la frecuencia del “Chopper” y la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra, en función de frecuencia del Chopper.....	36
Figura 30. Calorimetría AC para una muestra de In, variando la frecuencia de excitación de una onda cuadrada con ciclo de trabajo del 20%.	37
Figura 30. Calorimetría AC para una muestra de In, variando el ciclo de trabajo a): 20% a 50%; y b): 50% a 80%, con una frecuencia de excitación de 1.62 Hz (a y b) y 3.24 Hz (c y d).	37
Figura 31. Calorimetría AC para una muestra de LiI+4AgI, Variando la frecuencia de excitación de una onda cuadrada.....	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros utilizados para la configuración del Chopper	13
Tabla 2. Posibles forma de línea para las transiciones	14
Tabla 3. Ejemplos de diferentes funciones de excitación (2.7 Hz)	15

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: Código fuente del “Chopper” de frecuencia y forma de línea ajustable.....	44

1. INTRODUCCIÓN

Se puede asociar con el término fase, una sustancia homogénea con propiedades físicas similares para una combinación de variables de estado,. Las fases más conocidas están asociadas a sus estados de agregación (sólido, líquido, gas). La medida del calor específico es una herramienta muy útil para el estudio de las transiciones de fase [1, 2, 3, 4, 5, 6]. El estudio de las transiciones de fase en los materiales es importante porque permite detectar las diversas transformaciones de tipo estructural, eléctrico o magnético, que un material puede experimentar cuando las condiciones externas cambian con el tiempo (por ejemplo la temperatura). Existen muchas clases manifestaciones de una transiciones de fase: transiciones orden-desorden, ferromagnética a paramagnética, ferroeléctrica a paraeléctrica, ordenamiento de cristales líquidos bajo un campo eléctrico externo, e incluso, termocromía (cambio de color por la temperatura) [7]. Una transición de fase puede ser reversible o irreversible. Reversible, como por ejemplo, la transición experimentada por el Indio a 431 K, al pasar de sólido a líquido; o la transición orden desorden experimentada por el AgI a 420K cuando pasa de la fase de baja conductividad a la fase superionica; irreversible, como por ejemplo, las películas delgadas de CdS que luego de un tratamiento térmico, pasan de una fase cristalográfica cúbica a una hexagonal [8]. Las transiciones de fase pueden ser de primer o de segundo orden, dependiendo de si hay calor latente en la transición, o no.

De las técnicas para medir el calor específico, la Calorimetría AC es una de las técnicas más sensibles para la detección de las transiciones de fase [9, 10, 11, 12, 13]. En la literatura reciente [14] esta técnica también se le conoce con los nombres de calorimetría multifrecuencia [15] y calorimetría en el dominio de la frecuencia [16]. En la técnica tradicional para medir el calor específico adiabáticamente, se le transfiere una cantidad de calor conocido a una muestra aislada térmicamente y se mide su cambio de temperatura, con la desventaja que la muestra tarda una gran cantidad de tiempo para estabilizar su temperatura en cada punto de medida, lo cual hace que un barrido para diferentes temperaturas, tome mucho tiempo. La Calorimetría AC es una técnica de alta sensibilidad, y mejor resolución que otras técnicas [10], en ella se modula periódicamente la potencia con que se calienta la muestra, dando como resultado pequeñas oscilaciones periódicas en la temperatura alrededor de una temperatura promedio [17]. En este trabajo las medidas se llevaron a cabo en un régimen de frecuencias de excitación

para los cuales, la amplitud de las oscilaciones de temperatura de la muestra es inversamente proporcional al calor específico [18].

Una de las ventajas de esta técnica es que no es necesario que la muestra esté térmicamente aislada, debido a que el equilibrio térmico se alcanza muy rápidamente, además, si el cambio de la temperatura promedio de la muestra se hace moderadamente, se obtiene calorimetría AC de barrido, es decir, se puede obtener el valor del calor específico de una muestra en un rango de temperatura sin necesidad de esperar que se estabilice la temperatura de la muestra (técnica adiabática), ahorrando una cantidad de tiempo considerable. La muestra se puede calentar usando radiación óptica [19], que a diferencia del calentamiento producido por un calefactor reduce el ruido eléctrico y la inercia térmica del porta-muestras. El calentamiento con luz tiene el inconveniente de que no se puede medir fácilmente la cantidad de calor que absorbe la muestra (cantidad que se requiere para la determinación absoluta del calor específico). Éste problema usualmente se soluciona normalizando los datos con respecto a medidas absolutas previamente publicadas, de un material cuyo calor específico es conocido a una temperatura dada [10, 12, 20].

El objetivo general de este trabajo es optimizar un sistema de Calorimetría AC previamente implementado, utilizando muestras de Indio de alta pureza y compuestos de la familia M-AgI. La razón para escoger el Indio, es su uso normal para la calibración de sistemas de medidas térmicas, por su conocida respuesta térmica. Se estudia la familia de compuestos M-AgI, a través de las propiedades térmicas especialmente el calor específico, debido a su prominente futuro para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas en campos tales como, baterías de estado sólido entre otras.

2. TÉCNICA DE CALORIMETRÍA AC

La calorimetría AC permite medir el calor específico de una pequeña muestra plana de material ($\cong 4 \text{ mm}^2$), alrededor de una temperatura promedio (temperatura del hornillo “ T_{DC} ”).

Para esto, la muestra se calienta periódicamente por medio de una fuente de luz rica en infrarrojo, y se mide la amplitud de la oscilación de temperatura $|T_{AC}|$ que se genera. Esta amplitud depende de: el calor específico (c), la densidad (ρ), y la conductividad térmica (K) de la muestra. En la figura 1 se muestra un esquema del principio usado en la Calorimetría AC, donde el subíndice ‘s’ se refiere a la muestra.

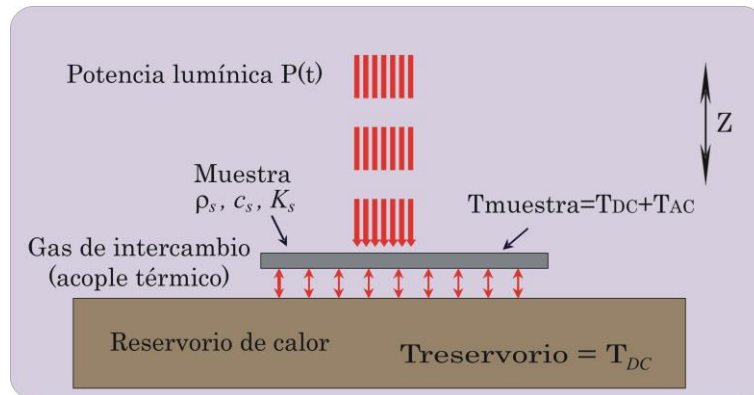


Figura 1. Esquema de la Calorimetría AC

Para la descripción física del funcionamiento se tienen en cuenta los siguientes aspectos: la potencia lumínica por unidad de área - $P(t)$ - recibida en la cara superior de la muestra es constante, el espesor de la muestra es muy pequeño en comparación con el área de sus cara, y que la muestra se encuentra ubicada muy cerca del reservorio de calor, permitiendo que se establezca un flujo de calor unidimensional a lo largo del eje Z [6], expresado por la ecuación de difusividad térmica

$$\frac{\delta T}{\delta t} = k \frac{\delta^2 T}{\delta z^2} \quad (1)$$

$$k = \frac{K}{\rho c} \quad (2)$$

Donde:

T = Temperatura en función del tiempo

k = Difusividad térmica

K = Conductividad térmica

ρ = Densidad.

c = Calor específico.

La formula de difusividad térmica (ecuación 1) es valida tanto en la muestra, como en el gas de intercambio, teniendo en cuenta la conductividad térmica, la densidad y el calor específico de cada material.

Suponiendo que la potencia de excitación varía en forma senoidal, la potencia absorbida por la muestra, $P(t)$, se puede expresar en términos de una serie de Fourier de la siguiente forma:

$$P(t) = P_0 + P_1 e^{i\omega t} + P_2 e^{i2\omega t} + \dots + P_n e^{in\omega t} \quad (3)$$

Donde P_0 es una componente de potencia constante, P_n es la amplitud del componente del armónico de orden n y ω la frecuencia de excitación.

Teniendo en cuenta la capacidad calorífica y la conductividad térmica de la muestra, del gas y del reservorio, se plantean las ecuaciones de balanceo de calor. Como las oscilaciones alrededor de la temperatura de medida son pequeñas, la capacidad y la conductividad térmica se pueden considerar como constantes durante la lectura de la temperatura.

La solución del sistema en estado estacionario contiene una componente constante (DC) y otra oscilatoria (AC), relacionada con los armónicos de la frecuencia de excitación; tomando una solución aproximada para el primer armónico de la frecuencia de excitación [13], se tiene:

$$T_{AC} = \left(\frac{P_1 B}{\omega C_s} \right) \text{Sen}(\omega t - \phi) \quad (4)$$

Con

$$B = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2 \tau_{rs}^2 + \frac{2K_g}{3K_s} \right)}} \quad (5)$$

Donde:

τ_s = Tiempo necesario para que la energía calorífica atraviese la muestra hasta la cara donde está ubicada la termocupla.

τ_{rs} = Tiempo para llegar al equilibrio termodinámico del sistema baño térmico y muestra

K_g = Conductividad del gas.

K_s = Conductividad de la muestra.

ϕ = Desfase entre la excitación lumínica y la respuesta térmica del material.

La ecuación (5) se puede aproximar a la unidad bajo condiciones experimentales cuasi-adiabáticas, tales como:

1. El espesor de la muestra (d) es mucho menor que su longitud de su difusión térmica (ℓ) - profundidad de penetración térmica-, es decir:

$$d = \sqrt{\tau_s k} \ll \ell = \sqrt{\frac{k}{f}} \quad (6)$$

donde f es la frecuencia de la fuente de excitación.

2. La difusividad térmica entre la muestra y el reservorio de calor tenga un valor intermedio, lo suficientemente baja para que la temperatura de la muestra pueda oscilar (T_{AC}), pero lo suficientemente alta para que tengan la misma temperatura promedio del reservorio de temperatura (T_{DC}). Este requisito se cumple cuando se modifica la conductividad térmica del gas de intercambio, hasta tener un tiempo de intercambio calorífico entre la muestra y el reservorio (τ_{rs}), mucho mayor que el tiempo de excitación. La expresión para τ_{rs} es:

$$\tau_{rs} = \frac{C_s \rho_s d l}{K_g} \quad (7)$$

Donde los subíndice 's' y 'g' del calor específico y la densidad, indican que se esta refiriendo a la muestra, o al gas de intercambio, respectivamente, y 'l' es la distancia entre la muestra y el reservorio de calor.

Las dos condiciones anteriores implican que el tiempo de excitación debe ser muy grande comparado con el tiempo de relajación de la muestra, y muy pequeño comparado con el tiempo de relajación del sistema muestra-reservorio [5].

Bajo las condiciones anteriores la ecuación (4) se puede escribir como:

$$T_{AC} = \left(\frac{P_1}{\omega C_s} \right) \text{Sen}(\omega t - \phi) \quad (8)$$

Tomando la amplitud de la oscilación como $|T_{AC}|$:

$$|T_{AC}| = \frac{P_1}{\omega C_s} \quad (9)$$

Se puede despejar el calor específico:

$$C_s = \frac{P_1}{\omega |T_{AC}|} \quad (10)$$

Para un mismo barrido, todos los parámetros permanecen constantes y los términos P_1 y ω de la ecuación (10) se pueden agrupar en una constante A , como en la ecuación (11), donde se observa que el calor específico es inversamente proporcional a la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra,

$$c_s = \frac{A}{|T_{AC}|} \quad (11)$$

Experimentalmente [13], se encuentra que bajo las dos condiciones de medida acordes con el régimen cuasiadiabático, el producto $\omega |T_{AC}|$ de la ecuación (10) no depende de la frecuencia de modulación (tal como se ve en la figura 2), obteniéndose el régimen de medida apropiado. La disminución de la cantidad $\omega |T_{AC}|$ a baja frecuencia se debe a la pérdida del régimen cuasiadiabático, es decir no existe una adecuada relación entre las frecuencias de excitación y los tiempos de intercambio térmico de la muestra y del sistema muestra-reservorio, mientras que en altas frecuencias se debe a la inercia del sensor de temperatura.

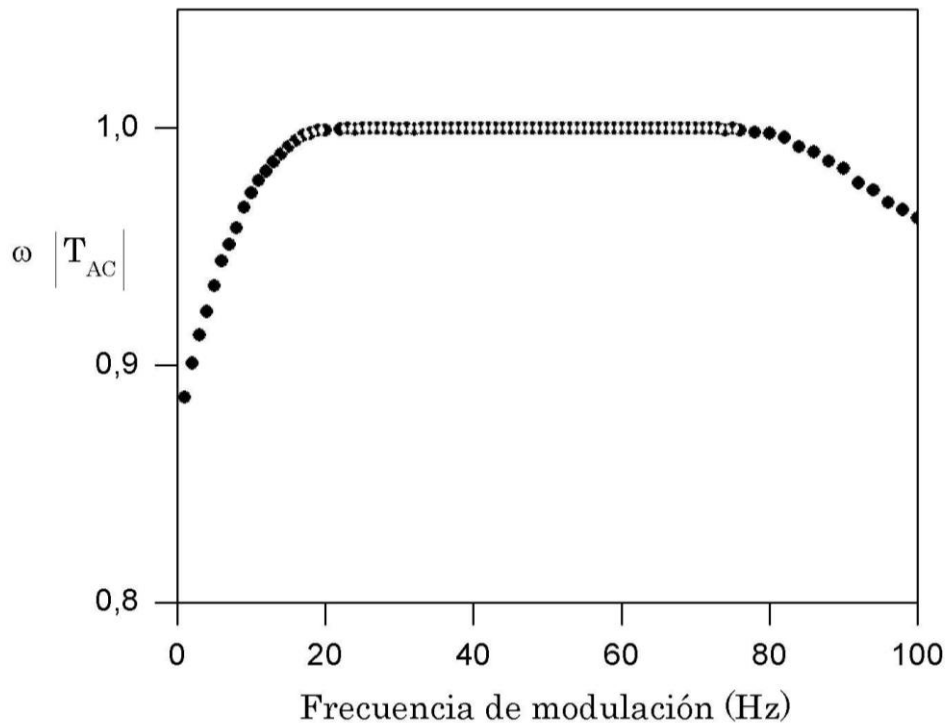


Figura 2. Producto de la frecuencia de excitación y la amplitud de la oscilación de temperatura de la muestra en función de la frecuencia de excitación.

3. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

A. ESTADO INICIAL

Se utilizó un calorímetro AC de alta resolución implementado recientemente en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias (figura 3).

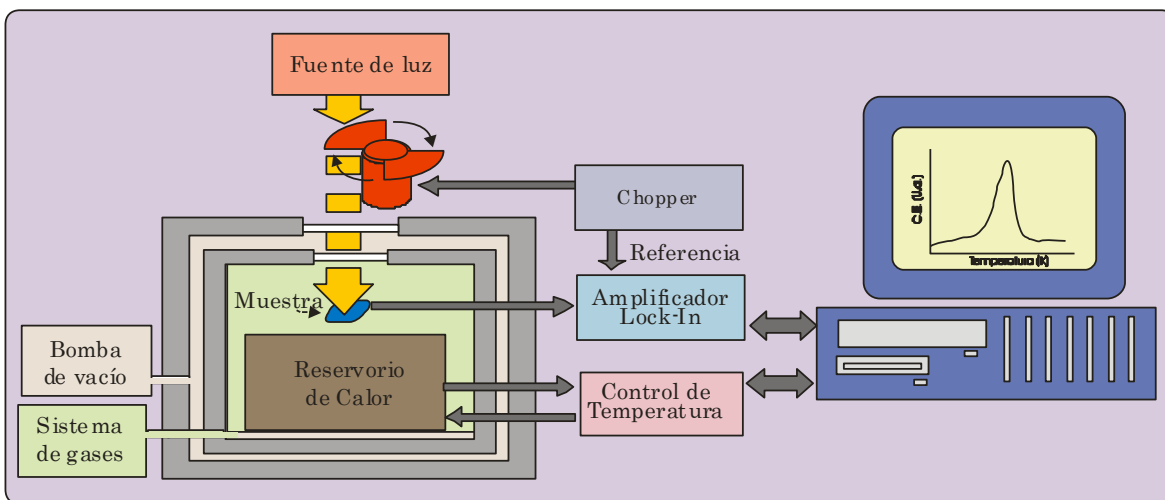


Figura 3. Ilustración esquemática del montaje del sistema de calorimetría AC

El sistema de calorimetría AC de alta resolución inicialmente estaba compuesto por:

- Sistema de gases: la cámara interna en la cual está la muestra y el horno, se presuriza con gas para que haya una adecuada conducción térmica entre los dos. Regularmente se usa Helio debido a sus propiedades térmicas en el rango de temperatura de medida (conducción calorífica casi constante y calor específico muy bajo); y a su carácter inerte, que no permite que se produzca oxidación a alta temperatura en el sistema. El sistema permite presurizar con valores desde -1 PSI hasta 10 PSI la presión del gas de intercambio dentro de la cámara, lo cual posibilita modificar la conductividad térmica entre la muestra y el hornillo.
- Bomba de Vacío Mecánica ALCATEL: En la cámara externa se realiza vacío hasta -11 PSI, con el objetivo de disminuir las pérdidas de calor por conducción y convección entre las paredes de acero inoxidable y el medio exterior.

- c). Sistema de cámaras y porta muestra: En la Figura 4 se muestra el sistema de cámaras y porta muestra. El horno, las termocuplas y la muestra se encuentran dentro de la cámara interna presurizada con Helio, en la cámara externa se hace vacío. Las dos cámaras poseen ventanas de cuarzo en la parte superior, permitiendo así la entrada de luz modulada usada como fuente de potencia térmica. La muestra descansa sobre la termocupla AC (sensa directamente su temperatura), la termocupla AC está compuesta por un alambre Alumel y otro Chromel ® de 25 µm de diámetro, dispuestos en forma de cruz, unidos en su intersección por una soldadura de punto, el conjunto muestra-termocupla se encuentra aproximadamente a 2 mm por encima del hornillo. La termocupla DC se encuentra dentro del hornillo, a 3 cm de altura del borde superior (sensa directamente la temperatura del hornillo). La resistencia del hornillo está conformada por un arrollamiento de Tungsteno en doble sentido -para evitar la autoinductancia en el circuito de calentamiento- y un bloque de cobre de aproximadamente 100 gr, que sirve de masa térmica.

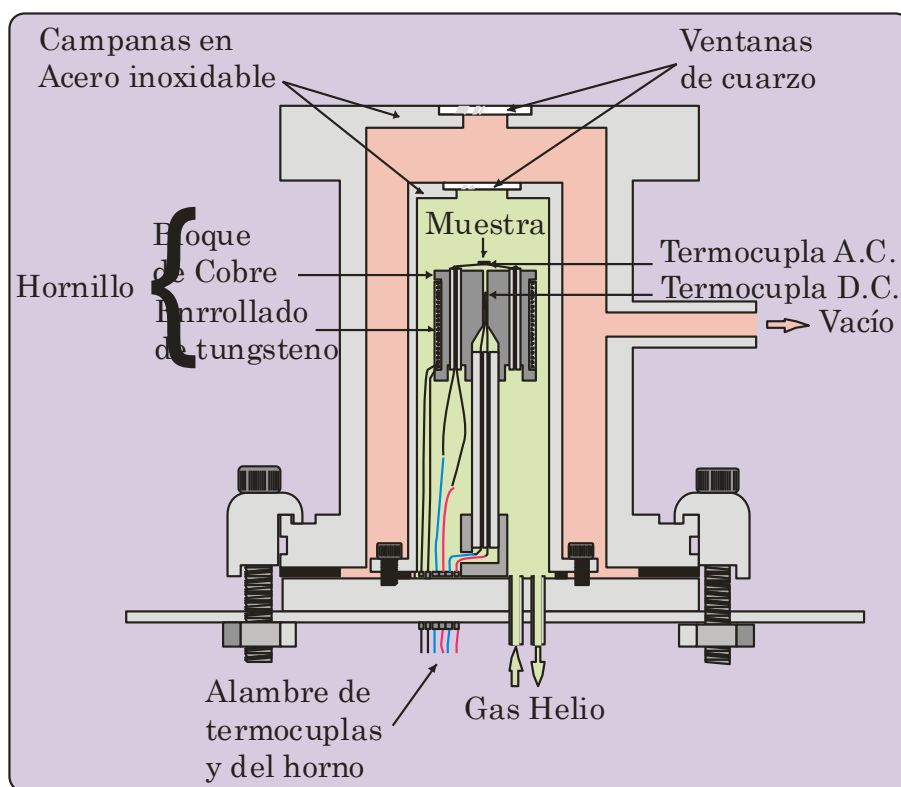


Figura 4. Esquema del montaje del portamuestras del sistema de Calorimetría AC

- d). Fuente de luz: constituida por una fuente controlada de voltaje y corriente variable, un *Housing*, y una lámpara de 15 W; estos componentes en conjunto permiten realizar variaciones de la potencia de excitación suministrada a la muestra.

- e). “Chopper”: Cortador mecánico de luz diseñado y construido por nosotros, está conformado por un motor paso a paso, una hélice de dos aspas y un sistema basado en microprocesador, para obtener una frecuencia de modulación desde 1Hz hasta 5 Hz.
- f). Un controlador de temperatura Lake-Shore 340: Usa un controlador **PID** (Proporcional, Integral y Derivativo) auto-sintonizable, es decir, determina en forma autónoma los mejores parámetros para el control del hornillo, usualmente se usan $P = 20$, $I = 5$, y $D = 10$. El controlador permite calentar la muestra desde 290K hasta 500K, con tasas de calentamiento desde 1 K/min hasta 20 K/min. Para el control de temperatura del hornillo (temperatura DC) se usa como sensor una termocupla tipo K (Alumel-Chromel®) a través del canal D, para calentar la muestra que está en contacto térmico, se usa un arrollamiento en doble sentido de Tungsteno para evitar la autoinductancia, con potencia máxima de 8 W incorporado dentro del hornillo. Aprovechando la capacidad del controlador para funcionar como milivoltímetro, se mide el voltaje de la termocupla tipo K de 25 μm de diámetro que sensa la temperatura de la muestra a través del canal C.
- g). Amplificador Lock-In Princeton Research modelo 5240: Es un amplificador sensible a la frecuencia y a la fase, que procesa la señal de entrada (de la termocupla AC) a partir de la señal de referencia (frecuencia de modulación de la luz de excitación), para obtener la amplitud de la componente de la señal de entrada con la misma frecuencia de la señal de referencia (salida).

Debido a la baja frecuencia de excitación es necesario ajustar dos parámetros del *Lock-In*: La atenuación al máximo (24 dB), para obtener la mayor pendiente en el dominio de la frecuencia del filtro que se aplica; y la constante de tiempo en un valor alto (1000 ms), para que la respuesta del *Lock-In* presente una baja respuesta a variaciones repentinas de la señal de voltaje de la termocupla AC. Esto se verá reflejado en los espectros, tal como se mostrará en los resultados.

El *Lock-In* se comunica con el computador a través de una interconexión IEEE 488.2 (GPIB); el software para la adquisición de datos usa esta interconexión para leer la amplitud de la oscilación de temperatura de la muestra. Aunque en el momento no está implementado, se tiene proyectado medir el desfase de la señal y en consecuencia poder estudiar la parte imaginaria de las curvas de calor específico.

- h). Computador DeskPro Compaq: El computador se comunica además con el controlador de temperatura utilizando una interfaz IEEE 488.2 (GPIB). Como se explica a continuación el software, desarrollado por nosotros, permite leer la temperatura ambiente, la temperatura

de la muestra, la temperatura del hornillo (reservorio) a una frecuencia de 1Hz, y variar la cantidad de Kelvin por minuto a la cual se realiza la medición del calor específico.

- i). Programa en LabView Inicialmente realizamos un programa básico en LabView 6.0 para la adquisición de datos del sistema de Calorimetría AC, en las figuras 5 y 6 se muestra la interfaz de usuario (IDU) y el esquema del programa respectivamente; éste software lee la temperatura del hornillo y de la muestra directamente del controlador de temperatura, hace un promedio de las lecturas, además lee el voltaje del *Lock-In*, y gráfica el inverso de la lectura del *Lock-In* en función de la temperatura del hornillo.

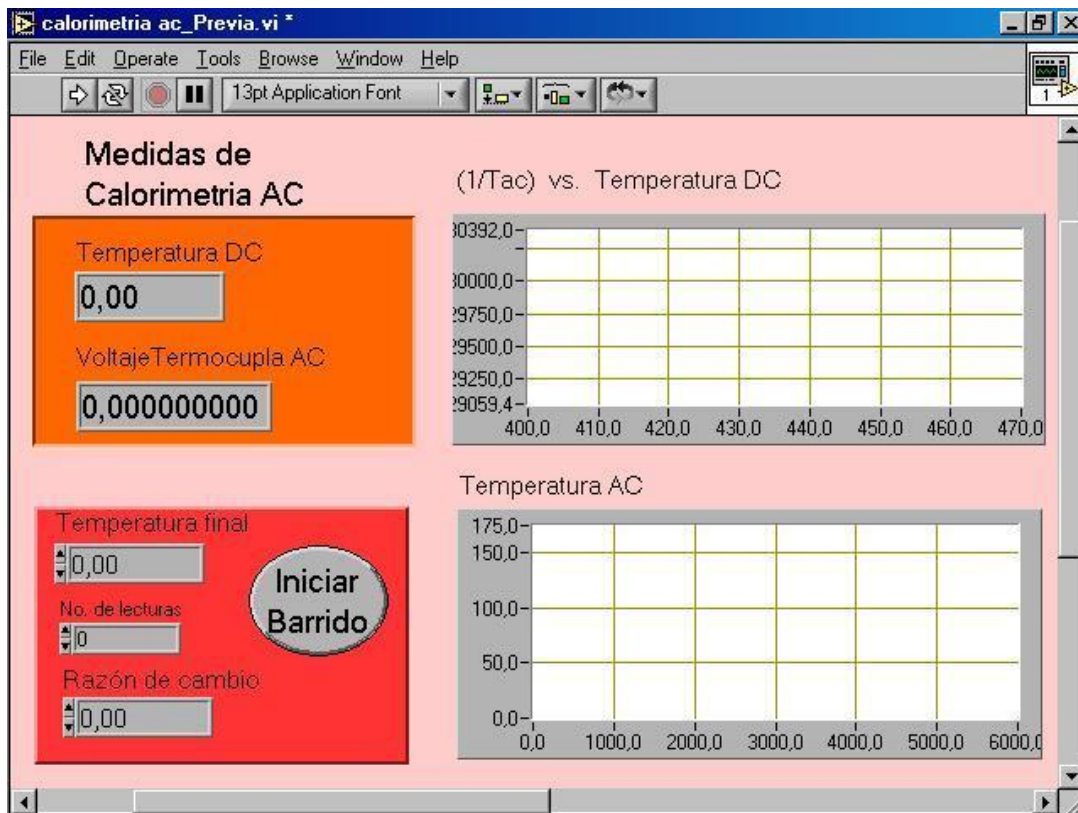


Figura 5. Interfaz de usuario de la primera versión del programa de Calorimetría AC, realizado en LabView®

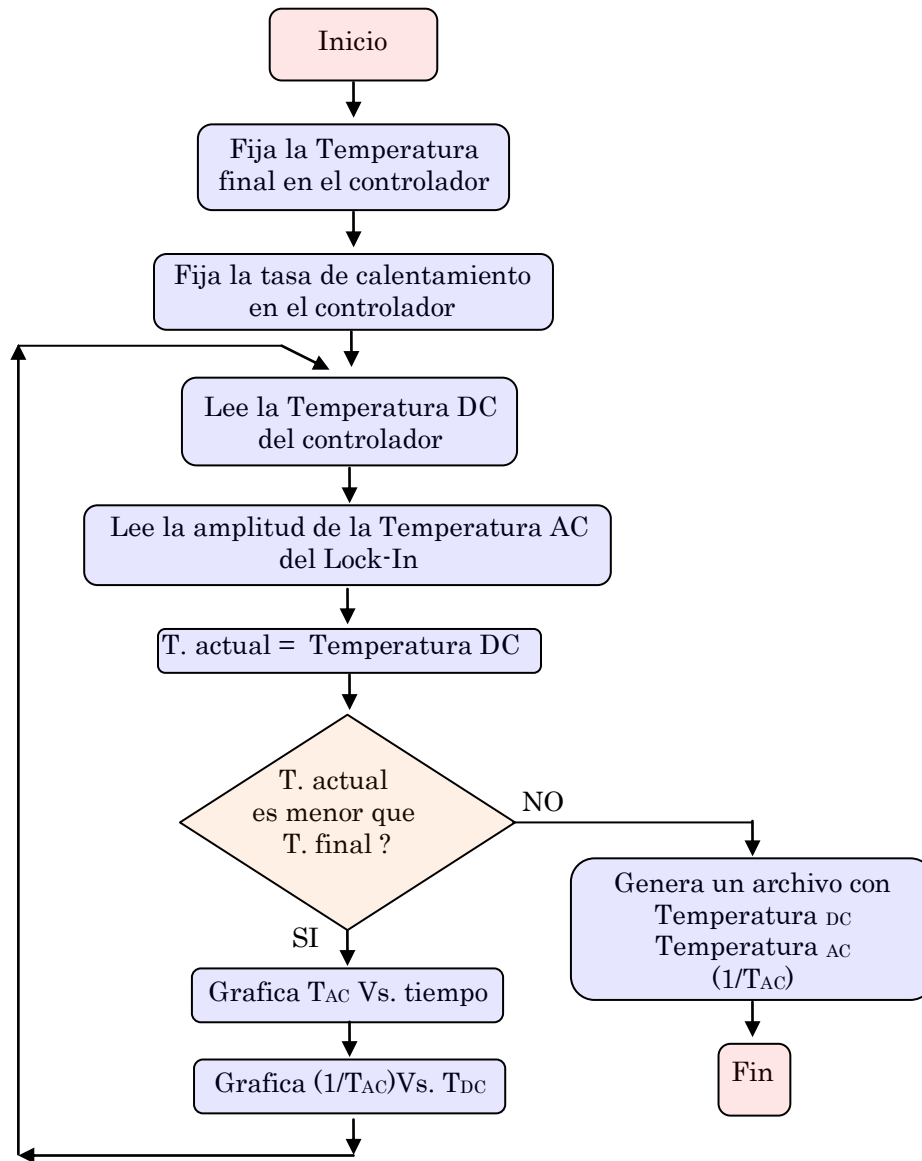


Figura 6. Diagrama de flujo de la primera versión del programa “Calorimetría”, software realizado en LabView® para la adquisición de datos.

B. OPTIMIZACIÓN AL SISTEMA

Cómo se mostrará mas adelante en los resultados, los datos obtenidos con el sistema de calorimetría AC inicial eran incorrectos y dependían de los parámetros de medida, para corregir este inconveniente, se realizaron las siguientes variaciones en el sistema de medida (estrellas amarillas en la figura 7).

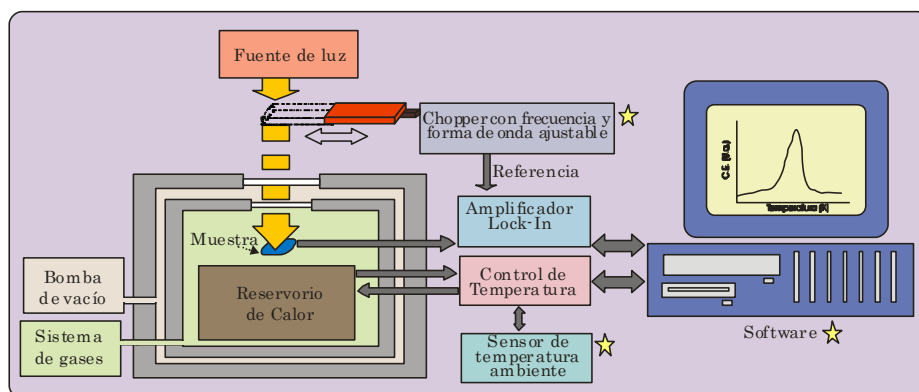


Figura 7. Ilustración esquemática del montaje optimizado del sistema de Calorimetría AC

A continuación se explicarán cada uno de los elementos de la optimización:

a). “Chopper” con frecuencia y forma de onda ajustable: se diseño e implemento para modular mecánicamente la luz de la lámpara desde una frecuencia de 0.4 hasta 8 Hz, y variar la forma de la función de excitación; en la figura 8 se muestra el esquema en diagrama de bloques con los siguientes componentes,

- i. Interfaz de usuario
- ii. Unidad de control
- iii. Convertidor de señal digital a análoga -DAC-
- iv. Etapa de potencia
- v. Motor lineal

i). Interfaz de usuario: esta compuesta por cuatro pulsadores y un *display* con cuatro dígitos (recuadro punteado de la figura 8), que en conjunto permiten configurar los parámetros con los cuales se construye la onda con la forma y la frecuencia de excitación requerida. Los parámetros que se utilizan para configurar el *chopper*, se basan en la construcción de la onda con los porcentajes del tiempo en los niveles bajo, alto y en los cambios de bajo a alto y alto a bajo; así como la escogencia del tipo de forma de línea en los cambios (ver figura 9). El significado de cada uno de los parámetros se muestran en la tabla 1, y en la tabla 2 se muestran los posibles tipo de cambios (forma de línea alto-bajo y bajo-alto) que se implementaron.

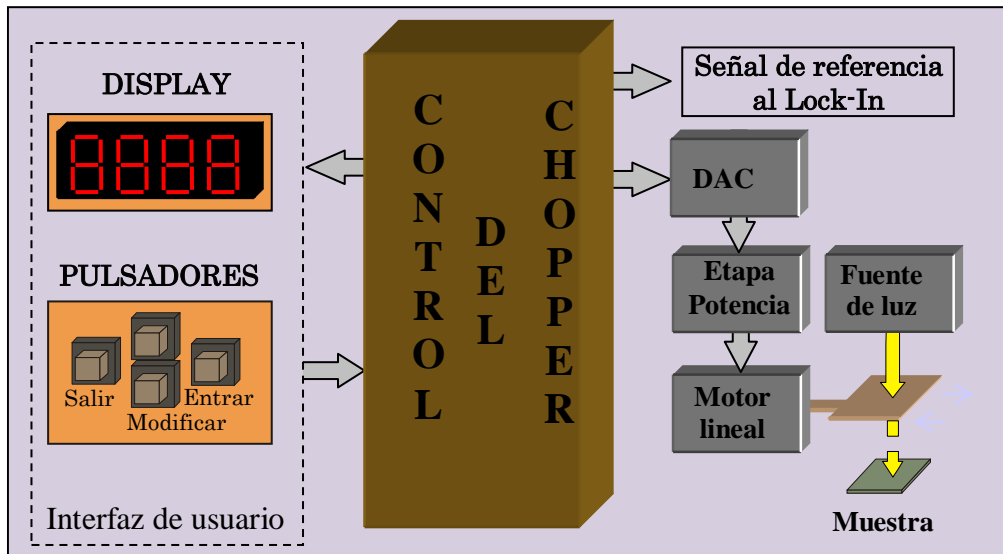


Figura 8. Esquema en diagrama de bloques del “chopper”.

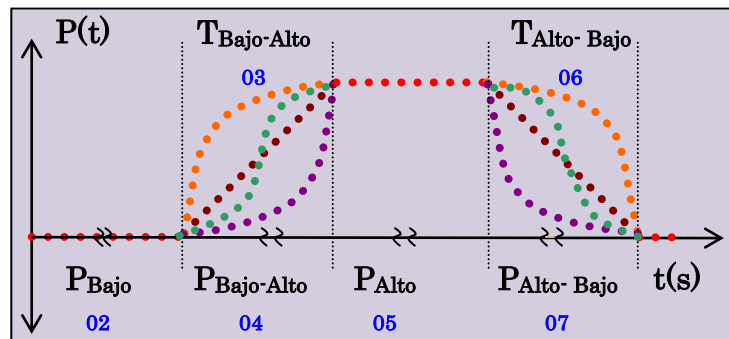
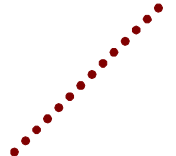



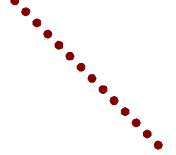
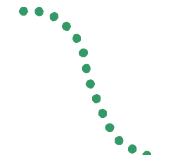




Figura 9. Configuración de los porcentajes (**P**) y tipos (**T**) de cada segmento (en azul el valor del parámetro correspondiente).

Tabla 1. Parámetros utilizados para la configuración del Chopper

PARÁMETRO	SIGNIFICADO
00	Pone en funcionamiento el chopper
01	Frecuencia de la función de excitación
02	Porcentaje del período en bajo
03	Tipo de transición bajo – alto (ver tabla 2)
04	Porcentaje del período en la transición bajo – alto
05	Porcentaje del período en alto
06	Tipo de transición alto – bajo (ver tabla 2)
07	Porcentaje del período en la transición alto – bajo

Tabla 2. Posibles forma de línea para las transiciones







<div style="text-align: right;">Tipo</div> <div style="text-align: left;">Transición</div>	Tipo 00	Tipo 01	Tipo 02	Tipo 03	Tipo 04
T. Bajo-Alto	Ninguna				
T. Alto- Bajo	Ninguna				

En el momento de encender el *chopper* en forma predeterminada se muestra en el display los números “01 37”, con “01” parpadeando (parámetro para cambiar la frecuencia con un valor de 3,7 Hz), y se establecen por defecto los parámetros para una onda cuadrada con un ciclo de trabajo del 50 % (mitad del periodo en alto y el resto en bajo), si el usuario desea cambiar la configuración inicial, debe usar los pulsadores, por ejemplo para modificar la frecuencia debe presionar el pulsador que tiene la flecha a la derecha ahora “37” parpadeando, con lo cual al presionar los pulsadores superior o inferior podrá aumentar o disminuir la frecuencia, para cambiar de parámetro debe presionar el pulsador con la flecha a la izquierda y otra vez se tendrá a “01” parpadeando, para incrementar o disminuir el parámetro se debe presionar el botón con la flecha hacia arriba o hacia abajo respectivamente. En la tabla 3 se muestran algunos ejemplos de las posibles formas de onda para una misma frecuencia al modificar la configuración.

El *chopper* se pone en funcionamiento escogiendo el parámetro 00 y se presiona el pulsador de la derecha, con lo cual el display de la derecha parpadea a la frecuencia del *chopper*. La amplitud del *chopper* se puede acondicionar usando el potenciómetro ubicado en la parte posterior. Se puede modificar los parámetros de la función de excitación, aun después de poner el *chopper* en funcionamiento, para la cual se presiona el pulsador de la izquierda volviendo a los menús de configuración

- ii) Unidad de control: se implementó usando un microcontrolador 16F84A de la familia Microchip de Philips, con un reloj interno compuesto por un cristal de 4 Mhz con una alta estabilidad térmica, necesaria para conservar constante la frecuencia de referencia, y trece puertos programables independientemente [21], de los cuales nueve se usan de salida y los cuatro restantes se multiplexan en el tiempo para usarlos tanto

Tabla 3. Ejemplos de diferentes funciones de excitación (2.7 Hz)

Configuración Tipo de onda	MENÚS							Forma de línea
	01	02	03	04	05	06	07	
Cuadrada 50%	27	50	00	00	50	00	00	
Cuadrada 20%	27	80	00	00	20	00	00	
Cuadrada 80%	27	20	00	00	80	00	00	
Triangular	27	00	01	50	00	01	50	
Senoidal	27	00	02	50	00	02	50	
Exponencial	27	00	03	50	00	04	50	

de entrada como de salida; así se logran manejar cuatro pulsadores, cuatro display de siete segmentos, un convertidor análogo digital -DAC- de seis bits (64 niveles), y la señal de referencia para el Lock-In.

El programa residente en memoria -código-, se realizó usando lenguaje ensamblador (ver anexo A). La interfaz de usuario y la salida para el motor lineal -puertos- se implementó con el método de entrada-salida programada. La señal de excitación configurada por el usuario se genera calculando la amplitud y los intervalos de tiempo de alta precisión entre punto y punto. El intervalo de tiempo se genera con base en un esquema de interrupciones manejado por el TIMER interno del Microcontrolador. Dependiendo del tipo de forma de línea, la amplitud se extrae de la tabla correspondiente, las tablas están grabadas en la memoria EEPROM del microcontrolador.

iii) Convertidor de señal digital a análoga -DAC-: Con el DAC 0808 [22] se hace la conversión de la señal digital de seis bits del Microcontrolador a un nivel análogo para manejar el motor lineal. La señal analógica es proporcional al valor de la señal digital, con un valor entre +4 y -4 voltios.

iv) Etapas de potencia: el nivel de potencia entregada por el DAC 0808 es insuficiente para mover el motor, por lo cual la señal se acondiciona en una etapa de potencia formada por un amplificador operacional LF356 [22] y un amplificador clase B, compuesto principalmente por dos transistores Darlington TIP 121-122 [23]. Al usar el potenciómetro ubicado en la parte posterior del chopper, tal como se dijo previamente, se

modifica la ganancia del amplificador operacional. El amplificador clase B está polarizado con una fuente independiente de ± 8 voltios para evitar introducir ruido en el resto del sistema.

- v) Motor lineal: luego de configurar la forma y frecuencia de excitación deseada, la luz se corta por medio de un laminilla metálica de 2 x 2 cm unida al motor lineal. Su principio de funcionamiento se basa en la interacción del campo magnético generado por las bobinas montadas en la carcasa, y los imanes montados en un carro, produciendo el movimiento del carro sobre unos rieles (ver figura 10).

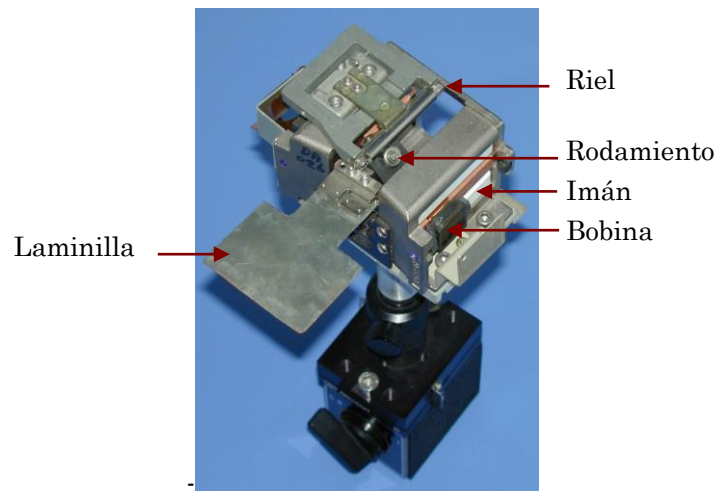


Figura 10. Fotografía del motor lineal del chopper.

- b) Termómetro digital para medir temperatura ambiente: se implementó un termómetro digital para monitorear la temperatura de referencia (ambiente) de las termocuplas; esta temperatura se mide en la unión de los alambres de Alumel-Chromel® (de las termocuplas) y de cobre (del controlador de temperatura). Para la implementación se utilizó un LM35 a través del canal B del controlador, el LM35 es un sensor de precisión de temperatura, cuyo voltaje de salida es linealmente proporcional a la temperatura en Celsius con un factor de $+10\text{mV}/^\circ\text{C}$, es decir, por cada Celsius tiene una salida de $+10\text{mV}$. Por ejemplo, si la temperatura del sensor es de 25°C el voltaje de salida es de 250mV . La polarización del LM35 se obtuvo del mismo controlador de temperatura a través del canal B, configurándolo como una fuente de corriente de $100\mu\text{A}$, y por este mismo canal se mide el voltaje de salida del LM35.

c) Versión mejorada del Software en LabView: con el objeto de optimizar y automatizar el proceso de toma de datos se creó una nueva versión del programa en LabView incorporando las siguientes ventajas:

i). Corrección de la temperatura de referencia de las termocuplas de la muestra y el hornillo, considerando la temperatura ambiente usando un termómetro digital; se usó el *Lake-Shore 340* (controlador de temperatura) como milivoltímetro, tomando las lecturas de los voltajes de las termocuplas AC y DC (canales C y D), los datos se procesan con el programa para obtener las temperaturas de la muestra y el hornillo.

ii). Corrección de la temperatura de la muestra: El acople térmico entre la muestra y el hornillo no puede ser perfecto, como se explicó antes, se necesita que haya un desacople térmico entre la muestra y el hornillo, para que se produzcan oscilaciones de temperatura. En consecuencia, existe un gradiente térmico entre la muestra y el hornillo que depende de la presión de gas de intercambio, éste gradiente de temperatura de la muestra y la temperatura del hornillo se ajustó con una dependencia lineal, para obtener la temperatura real de la muestra.

iii). Representación del Calor específico en función de la temperatura DC de la muestra, es decir se grafica $(1/|T_{AC}|)$ Vs Temperatura DC, en lugar de $(1/|T_{AC}|)$ Vs Temperatura del hornillo.

iv). Automatización de la toma de barridos: permite la toma consecutiva de barridos entre un intervalo de temperatura, dando la posibilidad de grabarlos o no.

En la figura 11 se muestra la Interfaz de usuario del programa "Calorimetría 2.0" realizado en LabView 6.0, y el diagrama de flujo en la figura 12.

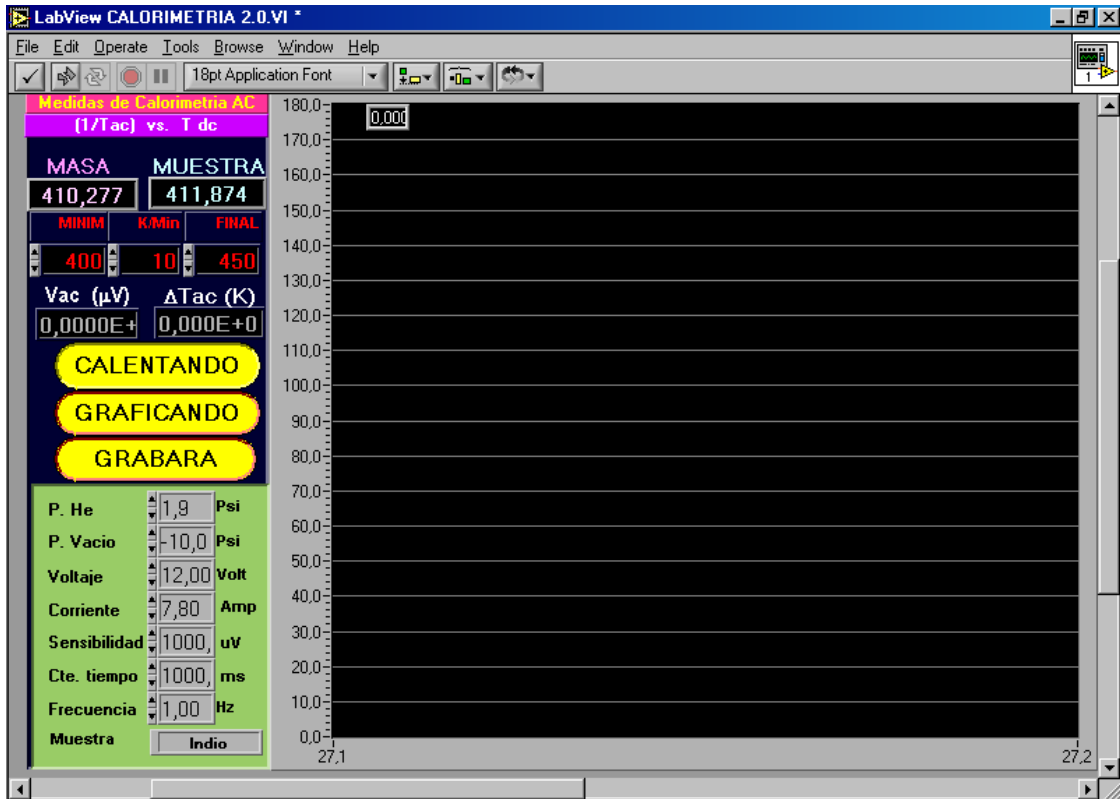


Figura 11. Interfaz De Usuario (IDU) del programa “Calorimetría 2.0”, realizado en LabView®

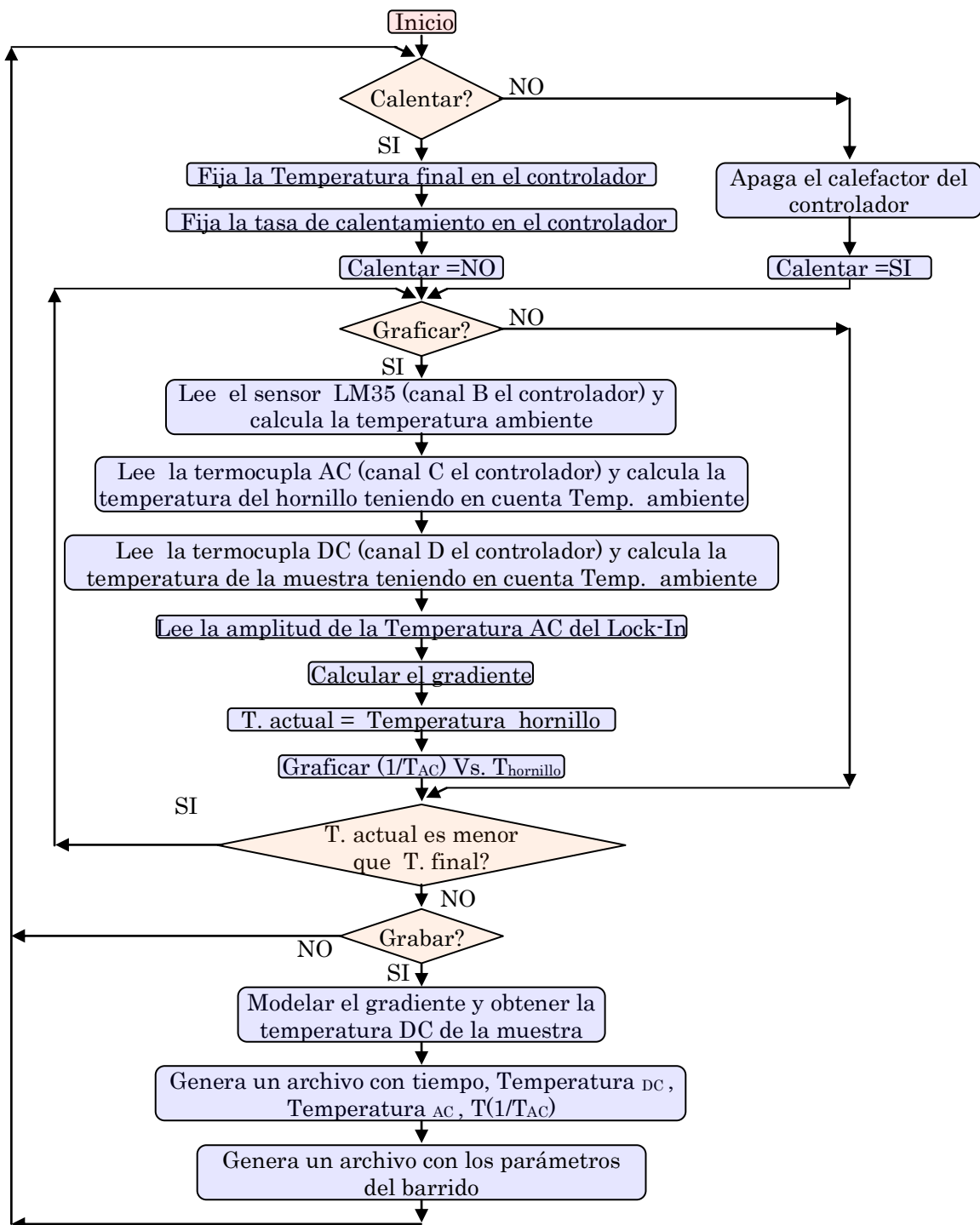


Figura 12. Diagrama de flujo del programa “Calorimetría 2.0”, realizado en LabView®

d) Versión mejorada del Software en Visual Basic 6.0: El programa realizado en LabView tiene la desventaja de estar en un lenguaje de programación gráfico, y por tanto la necesidad de interpretación del programa para su ejecución. En la figura 13 se muestra la Interfaz de usuario del programa ejecutable realizado en Visual Basic “Calorimetría 3.0” y en la figura 14 el diagrama de flujo correspondiente. La interfaz de usuario muestra de manera sencilla y práctica los parámetros de la medida. La rutina del programa es muy semejante a la de su antecesor (programa en LabView), con la diferencia que no gráfica. Como se explicará en los resultados, el alto tiempo de respuesta del *Lock-In* (debido a la constante de tiempo y a la atenuación), introduce un corrimiento constante entre la temperatura de la muestra y la del hornillo, por lo que es necesario hacer un corrimiento constante en la temperatura de la muestra para que corresponda al real comportamiento físico



Figura 13. Interfaz De Usuario (IDU) del programa “Calorimetría 3.0” realizado en Visual Basic 6.0

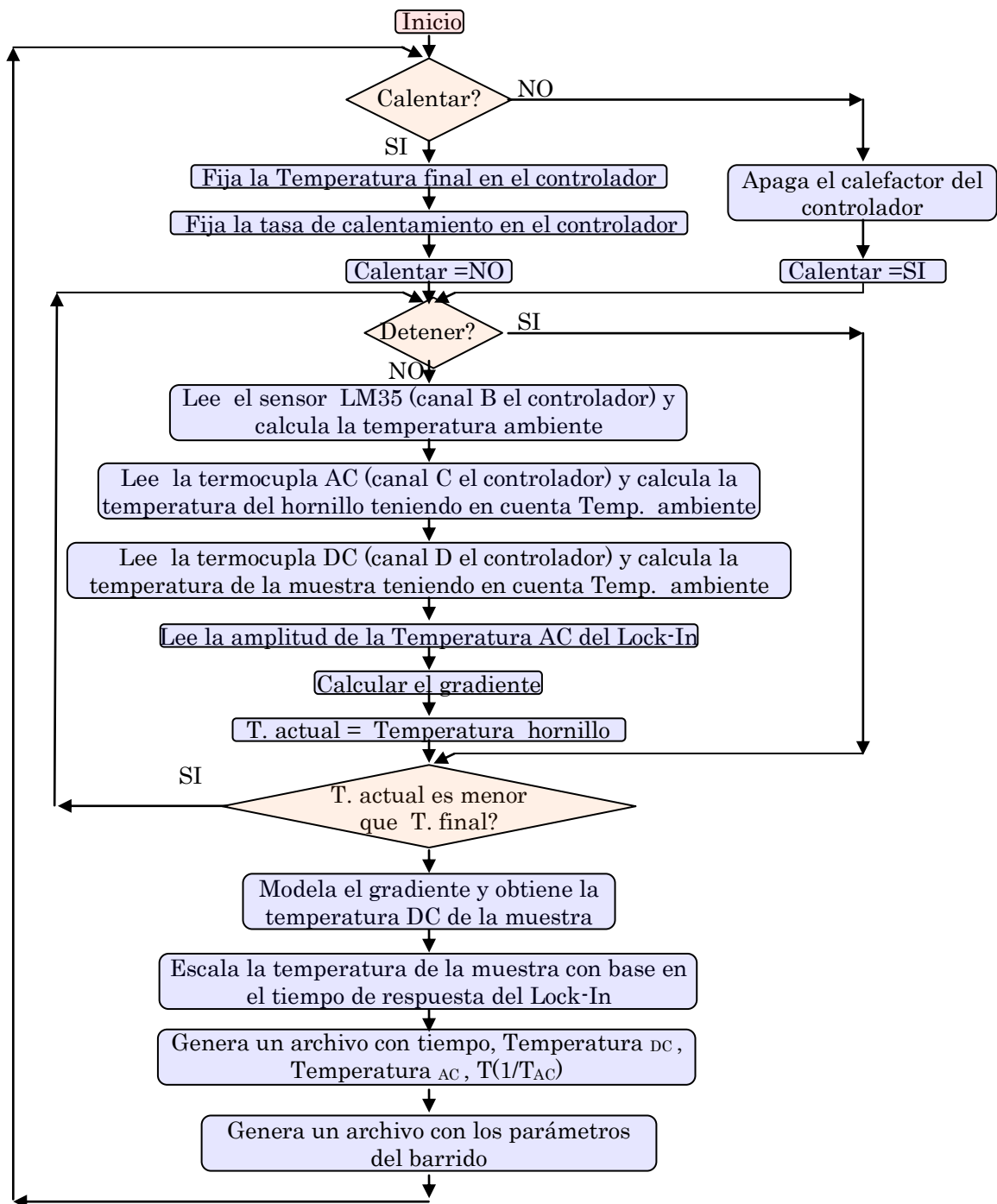


Figura 14. Diagrama de flujo del programa "Calorimetría 3.0" desarrollado en Visual Basic 6.0

4. FUNCIONAMIENTO

Al igual que en otros sistemas de medida, se deben realizar unos pasos, se deben encender los equipos una hora antes de usar el sistema, con el objetivo de tener un régimen de trabajo óptimo.

Tanto en la cámara externa como en la interna se hace vacío gradualmente, hasta -0.7 PSI, luego lentamente se presuriza la cámara interna con Helio, hasta un valor típico de 0.5 PSI. Antes de la realización de este trabajo la presión del gas era un parámetro de medida, púes modificaba el gradiente de temperatura entre la muestra y el hornillo, ahora se corrige en ambos programas de adquisición de datos (Calorimetría 2.0 y 3.0).

Antes de poner en funcionamiento el *Chopper* se escoge la función de excitación deseada, y se configura con los parámetros correspondientes, se pone en funcionamiento y se ajusta la amplitud de la función de excitación del motor lineal, para que la vibración del sistema sea pequeña y en consecuencia no se mueva la muestra.

Con el fin de obtener una adecuada amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra se deben seguir las siguientes recomendaciones: el *Lock-In* debe estar en modo interno tanto al encender como al apagar; se debe revisar que la señal proveniente de la termocupla AC este conectada en el canal A, configurada con acople DC, tierra flotante, y reserva normal. Debido a que las medidas se realizan en baja frecuencia (de 0.4 hasta 8 Hz), se debe seleccionar la sincronía para señales menores de 200 Hz, establecer una constante de tiempo y una atenuación grande, alrededor de 1 segundo y 22 dB respectivamente. Con los anteriores parámetros, y dependiendo de la cantidad de la muestra (a menor capacidad calorífica mayor amplitud de la oscilación en temperatura y por tanto mayor amplitud de la oscilación en el voltaje de la termocupla AC), se debe establecer una sensibilidad alrededor de 500 μV . Como la señal de referencia proveniente del *chopper* es cuadrada, se puede usar indistintamente el flanco de subida o el flanco de bajada en su reconocimiento. Para verificar si hay señal, basta con tapar la luz chopeada que incide en la muestra y observar que la amplitud de la señal en el *Lock-In* desciende hasta cero. Para la toma de los datos se dejan fijos los parámetros de funcionamiento del *Lock-In*.

Los canales C y D del Controlador de Temperatura miden las diferencias de potenciales debidas a las diferencias de temperaturas de las termocuplas DC (hornillo) y AC (muestra), con respecto a la temperatura de la unión (temperatura ambiente). La temperatura ambiente se mide a través del canal B; debido a que el controlador no permite configurar en el canal B la temperatura de referencia de los canales C y D, estos dos canales tienen como referencia 0 °C y

en consecuencia en el display del controlador se visualizan las temperaturas del hornillo y de la muestra sin tener en cuenta la contribución de temperatura ambiente, es decir sin calentamiento se muestra 273K y cuando la muestra está a 450K, se visualiza 423K. Este inconveniente se solucionó haciendo la corrección en los dos programas para la toma de datos, tal como se mostró en la explicación de los programas.

Para la toma de datos se varía la tasa de calentamiento del hornillo, por medio del programa encargado de adquirir los datos. Durante el calentamiento del hornillo, las condiciones varían en una forma mínima, y en consecuencia los parámetros del controlador PID se mantienen constantes.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

El sistema de calorimetría AC permite obtener la siguiente información por cada dato tomado: tiempo, temperatura del hornillo, temperatura de la muestra, inverso de la amplitud de la oscilación en temperatura (obtenida del *Lock-In*), gradiente de temperatura entre la muestra y el hornillo. Para comenzar el análisis de los resultados, en la figura 15 se observa la temperatura de una muestra de In a medida que se calienta el hornillo a una tasa de calentamiento de 10 K/min. Simultáneamente se calienta con una fuente de luz con una alta intensidad en la región del infrarrojo que se modula mecánicamente, produciendo oscilaciones en temperatura. Como se describió en el marco teórico, estas oscilaciones son inversamente proporcionales al calor específico y por esta razón a medida que el In se acerca a su transición de fase, que se ve como el cambio de estado de sólido a líquido, y las oscilaciones se hacen cada

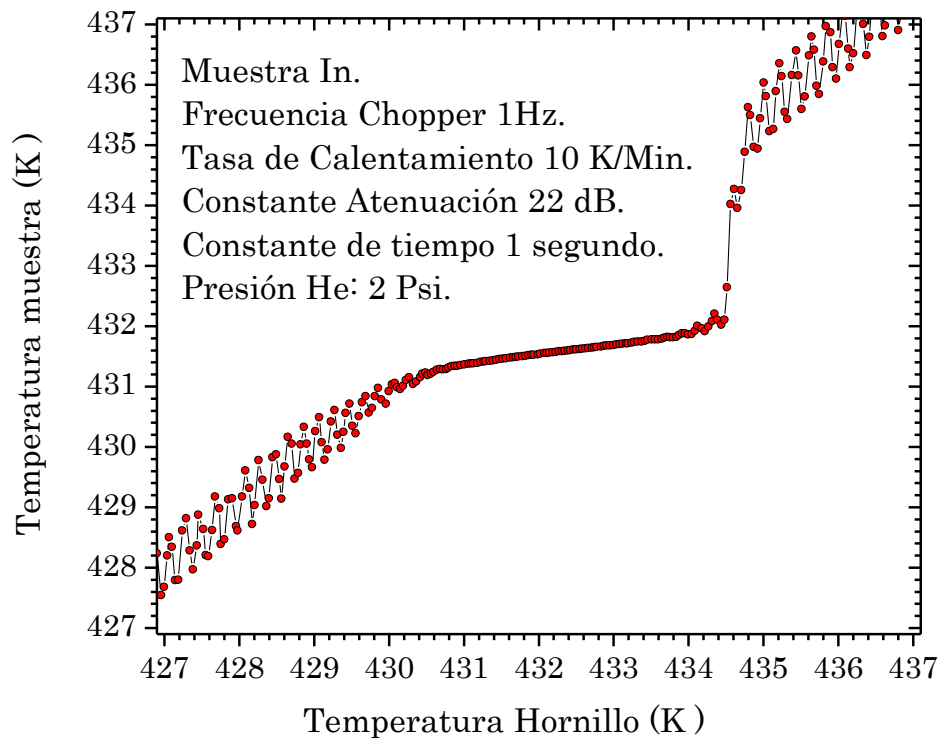


Figura 15. Temperatura de una muestra de In a medida que se calienta el hornillo, siendo calentada simultáneamente por una fuente de luz modulada.

vez más pequeñas hasta llegar a cero, momento en el cual el calor específico diverge hacia infinito. Durante la transición la muestra permanece a una temperatura constante. Luego de la transición la muestra sigue con el mismo comportamiento que tenía antes (calentamiento DC mas las oscilaciones de temperatura).

En la figura 16 se muestra la forma de la curva de $1/|T_{AC}|$ correspondiente al caso anterior, permaneciendo constante antes y después de la transición, y diverge durante la transición. El área bajo la curva corresponde a la entropía (integrada con respecto al tiempo y no con respecto a la temperatura), se puede relacionar con el calor latente. La ordenada está en unidades arbitrarias debido a la imposibilidad de medir la cantidad de calor que recibe la muestra al calentarse en forma óptica. Por ser datos obtenidos con la primera versión del software existe un error en la temperatura del hornillo (que se supone igual a la de la muestra), con respecto a la transición, como se puede ver al comparar con un barrido DSC de In, en el cual la transición esta alrededor de 430 K (Figura 17), esto se corrigió con la segunda versión (se explica en detalle más adelante).

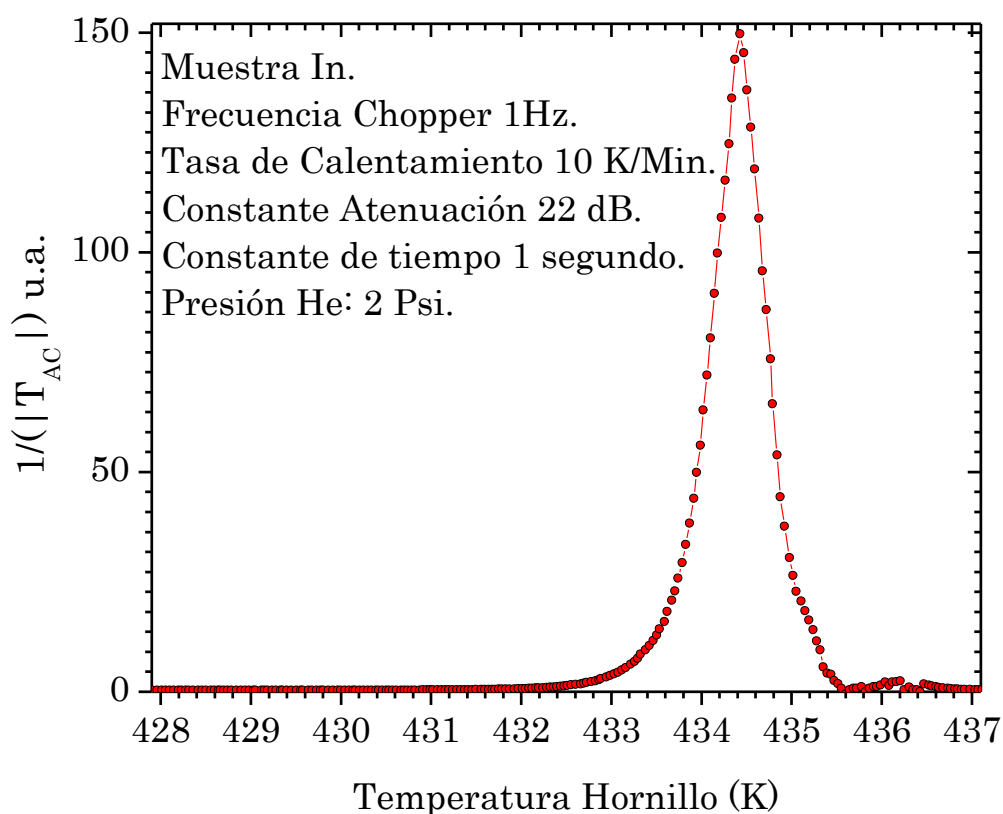


Figura 16. Forma de la curva de $1/|T_{AC}|$ de una muestra de In de alta pureza. Obtenida por el sistema de Calorimetría AC de alta resolución.

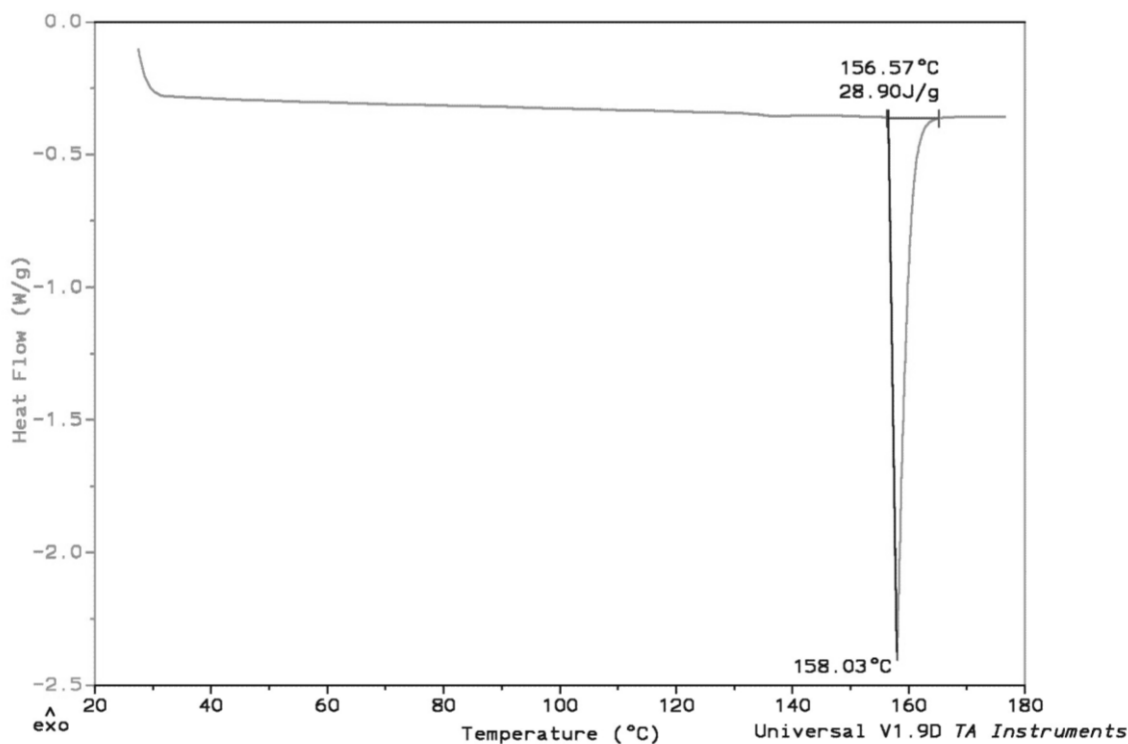


Figura 17. Barrido de DSC (calorimetría diferencial de barrido) de una muestra de In de alta pureza.

Debido a que los resultados que se obtenían no se podían explicar físicamente de una manera satisfactoriamente. El siguiente paso consistió en estudiar el comportamiento de la respuesta del *Lock-In* y establecer los parámetros adecuados de su constante de tiempo y atenuación, para la señal de referencia proveniente del *chopper* de baja frecuencia (entre 0.4 Hz y 8 Hz); se realizaron barridos sucesivos en una muestra de In con las siguientes condiciones experimentales: tasa de calentamiento de 10 K/min, frecuencia del *chopper* de 1 Hz, presión de He de 2 Psi, y constante de tiempo de 1000 ms; se varió la constante de tiempo y la atenuación del *Lock-In*, los resultados se presentan en las figuras 18 y 19 respectivamente.

En la figura 18, se puede apreciar que al aumentar el valor de la constante de tiempo hay un mejor rechazo a las variaciones rápidas en la señal debidas al ruido, pero se aumenta el tiempo de respuesta del *Lock-In*, siendo más evidente en el caso de 1000 ms. El tiempo de establecimiento del dato del *Lock-In* es aproximadamente igual a cinco veces la constante de tiempo, y teniendo en cuenta la tasa de calentamiento del hornillo relativamente rápida (10 K/min), se optó por no usar una constante de tiempo tan alta como de 3 segundos o más. Por lo tanto se estimó que la constante de tiempo óptima es de 1000 ms, Usando este valor para la

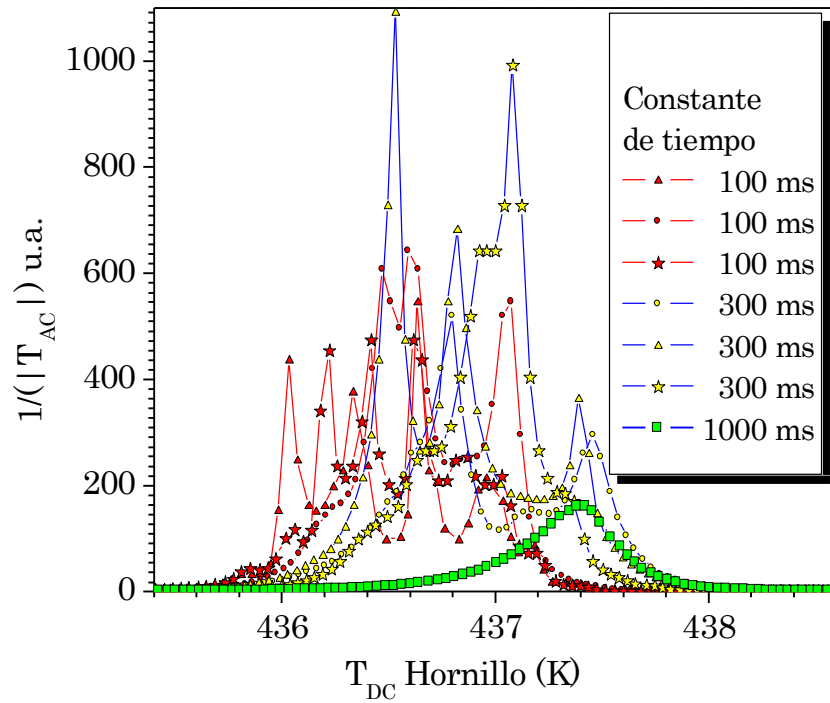


Figura 18. Forma de la curva de $1/|T_{AC}|$ del In en función de la temperatura del hornillo, variando la constante de tiempo del *Lock-In*. (Atenuación de 24 dB)

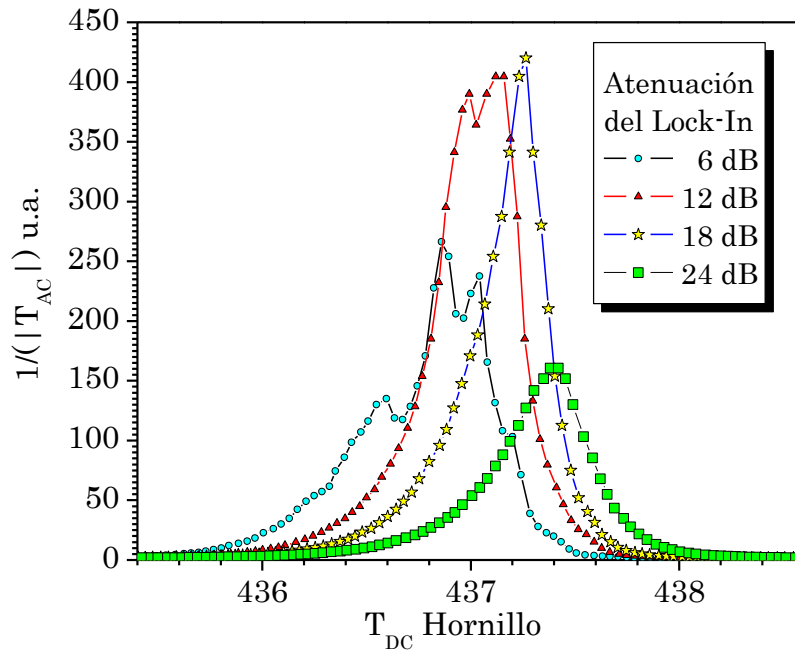


Figura 19. Forma de la curva de $1/|T_{AC}|$ del In en función de la temperatura del hornillo, variando la atenuación del *Lock-In*, (constante de tiempo un segundo)

constante de tiempo, se varió la atenuación del *Lock-In* (ver figura 19). A medida que se aumenta la atenuación, se obtiene una forma de línea menos ruidosa, pero también se presenta un retardo en la respuesta, lo cual se ve en el corrimiento hacia la derecha del pico. La atenuación del *Lock-In* corresponde a la pendiente del filtro aplicado a la señal de entrada, es decir la atenuación en decibeles que se aplica a cualquier componente de la señal de entrada con una frecuencia diferente a la de referencia. En teoría el filtro del *Lock-In*, que aplica la atenuación, se debería comportar como una función delta de Dirac con respecto a la señal de entrada que tiene la misma frecuencia de referencia; sin modificar el tiempo de respuesta. Pero en la práctica, el tiempo de respuesta del amplificador aumenta al aumentar la atenuación. En el caso particular de nuestro sistema, la principal componente del tiempo de establecimiento de la señal del *Lock-In* se debe a la constante de tiempo alta, y se podría usar una atenuación de 18 dB, ó de 22 dB, por ser las que menos permiten el paso de señales con componentes de frecuencia diferente a la señal de entrada.

Recordando que existe un necesario desacople térmico entre la muestra y el hornillo, el cual está influenciado por varios factores; en la figura 20 se muestra la temperatura de una muestra de alta pureza de Indio en función de la temperatura del hornillo al variar la presión del gas de intercambio. Se observa cómo para una misma presión de He, la amplitud de la oscilación de temperatura disminuye a medida que se acerca a la transición del In, se hace cero durante la transición y reaparece luego de la transición (debido al calor latente, que no permite las oscilaciones de temperatura). Al variar la presión de He, se presenta un comportamiento similar; pero a altas presiones la muestra presenta una menor oscilación en temperatura, ante la excitación lumínica. Este comportamiento se debe al aumento de la conducción térmica de la muestra con el entorno a medida que se aumenta la presión de He, y en consecuencia la disminución de la cantidad de calor absorbida por la muestra.

En la figura 21 se muestran las curvas de $1/|T_{AC}|$ correspondientes a la figura 20 (variación de la presión de He). Se observa que al aumentar la conductividad térmica del gas, disminuye la amplitud de las oscilaciones, haciendo que el pico correspondiente a la transición sea más pronunciado. Además, al aumentar la conductividad térmica (del gas) entre la muestra y el hornillo, se produce un corrimiento hacia altas temperaturas en los picos de $1/|T_{AC}|$ con relación a la temperatura del hornillo. El corrimiento hacia el valor “real” de temperatura del hornillo, pone de manifiesto la dependencia de los resultados obtenidos con la primera versión del software y la presión del gas de intercambio, incluyendo el error de calibración en el valor de la temperatura de la muestra. Para corregir estos errores, se implementó un sensor de la temperatura ambiente, que mide la temperatura de las uniones de referencia de las

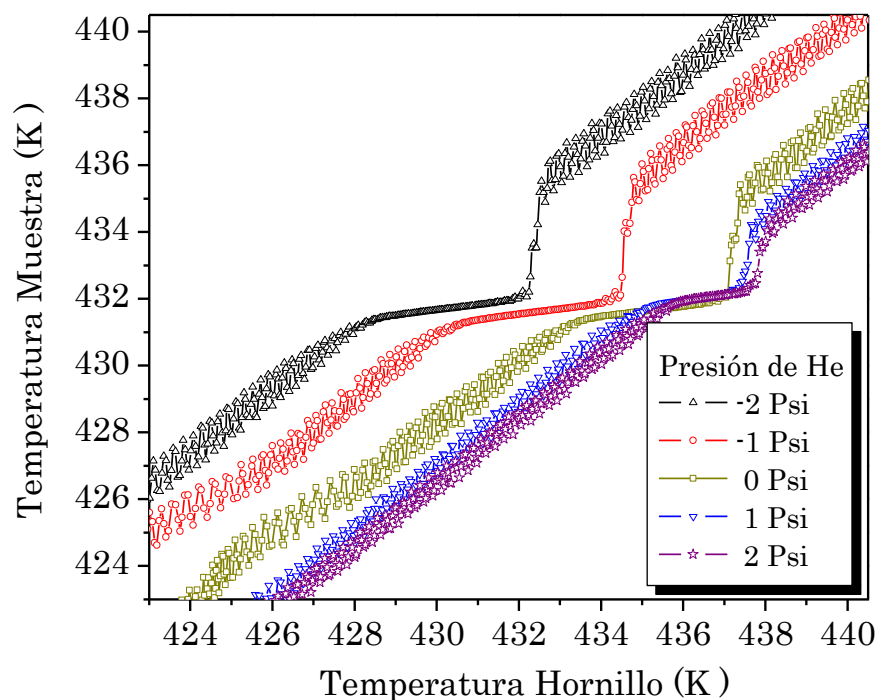


Figura 20. Temperatura de una muestra de In de alta pureza en función de la temperatura del hornillo, a una tasa de calentamiento de 10 K/min, variando la presión del He

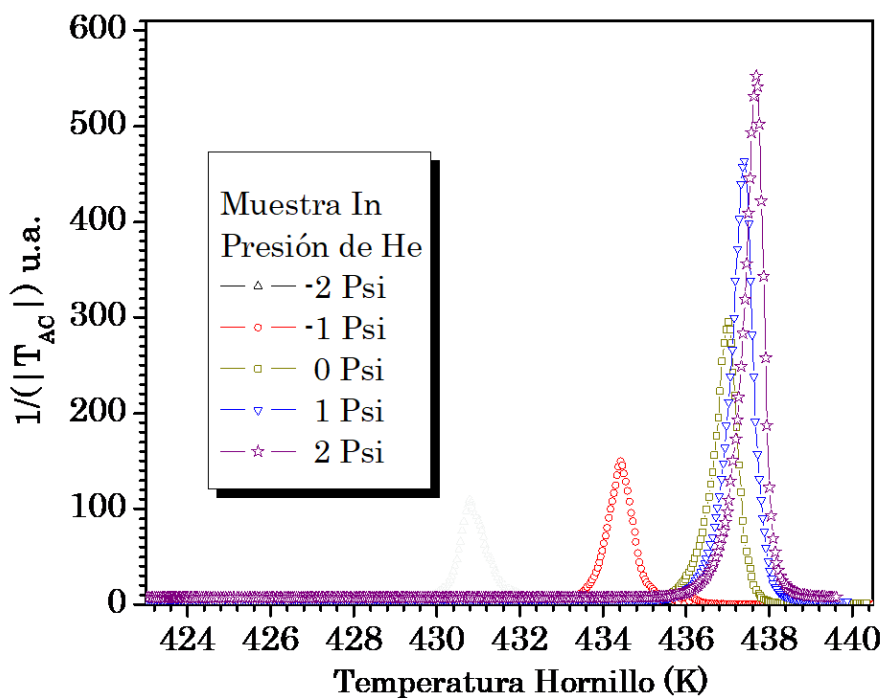


Figura 21. Curvas de $1/|T_{AC}|$ de In, variando la presión del gas de intercambio

termocuplas y hace termocuplas y hace la corrección en el programa de medida. De igual manera se implementó dentro del software una rutina para corregir el gradiente de temperatura entre la muestra y el hornillo utilizando un ajuste lineal.

En la figura 22 se muestran las curvas de $1/|T_{AC}|$ del In variando la presión del gas de intercambio, usando el sistema optimizado. Se puede observar que hay una adecuada correspondencia entre la temperatura del hornillo y aquella de la muestra para todas las presiones del He. La variación en la forma de línea se debe a que al variar la conductividad térmica alrededor de la muestra, se modifican sus condiciones de absorción y relajación térmica y en consecuencia el punto de equilibrio dinámico de transferencia de calor. A mayor presión del gas se tiene un mayor acople térmico y por tanto una mejor fuente de calor para obtener de ahí el calor latente necesario para realizar la transición

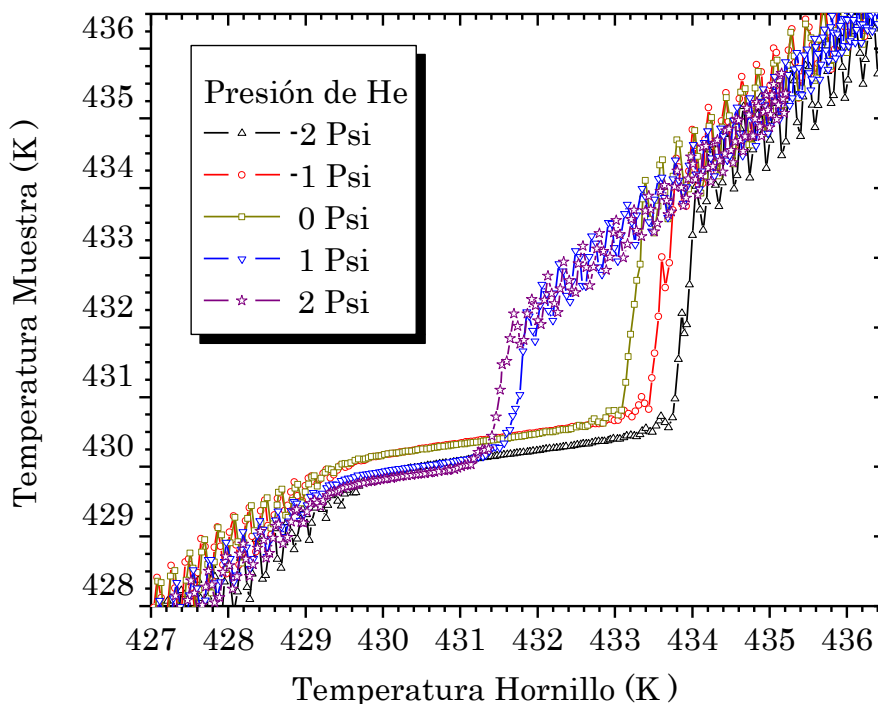


Figura 22. Temperatura de una muestra de alta pureza In en función de la temperatura del hornillo variando la presión del gas de intercambio, usando el sistema optimizado

En la figura 23 se tiene la temperatura de la muestra cuando se varia la tasa de calentamiento del hornillo, el cambio en la forma de línea se debe a que, con una tase de calentamiento alta, mientras la muestra absorbe el calor latente para realizar la transición, la muestra adquiere una cantidad de calor alta y se ensancha la zona de desacople (al absorber el calor latente)

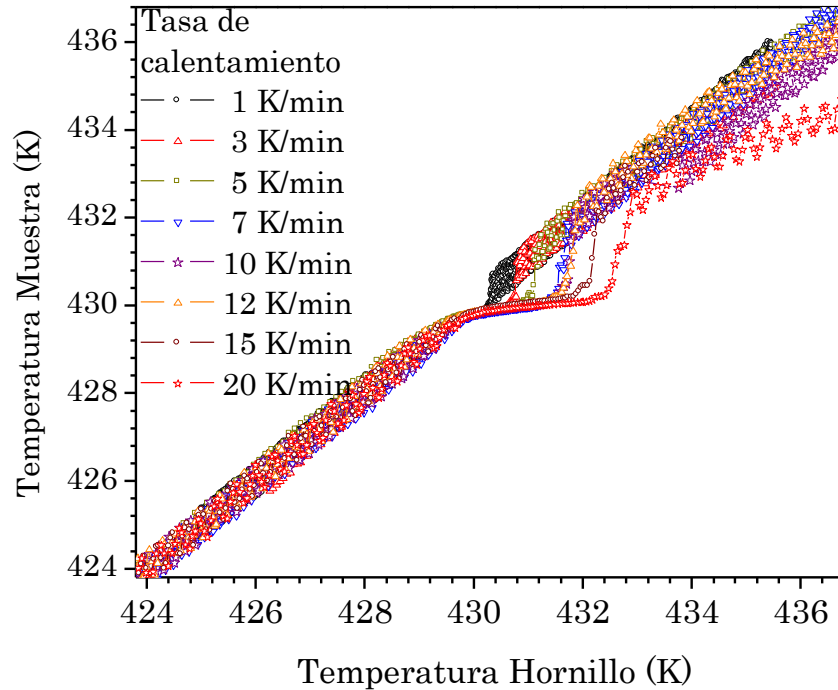


Figura 23. Temperatura de una muestra de alta pureza In en función de la temperatura del hornillo, variando la tasa de calentamiento.

En la figura 24 se muestran las curvas de $1/|T_{Ac}|$ correspondientes a la figura 23, usando la atenuación (24 dB) y la constante de tiempo (1000 ms) previamente determinadas. Debido a que el tiempo de respuesta del *Lock-In* (tiempo para dar un valor válido) es función de estos parámetros permanecerá constante para todas las tasas de calentamiento. Este tiempo de respuesta es el responsable del efecto sobre la amplitud y el corrimiento en temperatura. Durante la zona de absorción del calor latente, para una tasa de calentamiento baja, el *Lock-In* responde adecuadamente a la variación de la temperatura del hornillo, dando valores muy bajos de la oscilación de temperatura y en consecuencia el inverso de este valor es muy alto; por el contrario, a medida que aumenta la tasa de calentamiento, el tiempo que tarda la muestra en variar es menor que el tiempo del *Lock-In* para obtener un dato válido, dando como resultado el corrimiento hacia altas temperaturas del pico, el aumento de la señal del *Lock-In* y por tanto la disminución del inverso de esta señal. Normalmente en las técnicas de caracterización térmica, se usan tasas de calentamiento entre 10-15 K/min porque para valores bajos se introduce ruido en el sistema proveniente del ambiente; por esto se escogió en este caso el valor intermedio entre 1 y 20 K/min de 10 K/min como la tasa óptima de calentamiento.

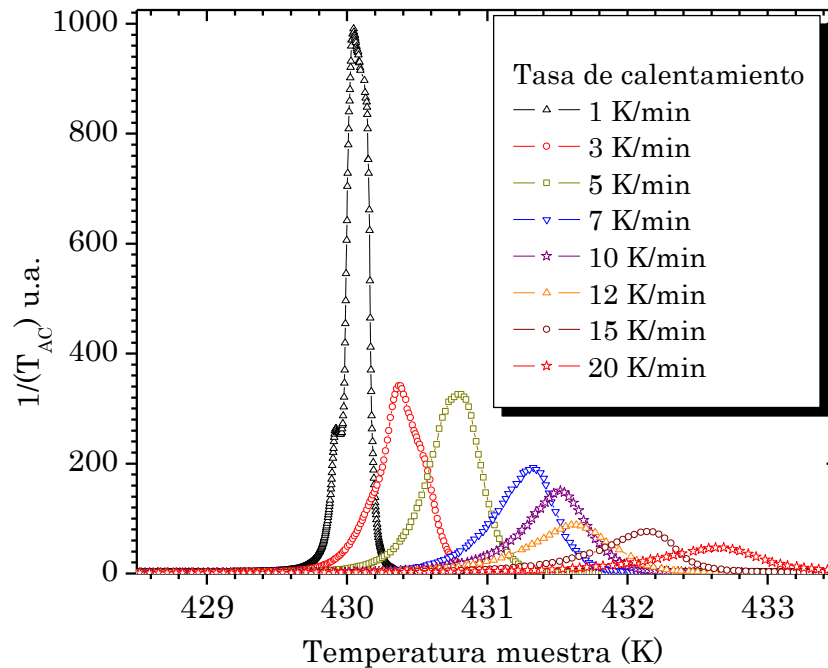


Figura 24. Curvas de $1/|T_{AC}|$ para muestras de In, variando la tasa de calentamiento

Para corregir el corrimiento hacia alta temperatura del pico en temperatura, se desarrolló en el lenguaje de programación Visual Basic 6.0® la segunda versión del software de medida para el sistema de calorimetría AC “Calorimetría 2.0”, la cual además de adquirir y procesar los datos del sistema como en la versión anterior, determina la tasa de calentamiento de la muestra para cada barrido y con el tiempo de respuesta del *Lock-In*, hace un corrimiento constante en temperatura de todos los valores del barrido hacia el valor real, comparado con los resultados de DSC. Es pertinente recordar que el calor latente asociado a la transición de fase se relaciona con el área bajo la curva del calor específico en función del tiempo, y es constante sin importar los parámetros de medida.

En la figura 25, se muestran curvas de $1/|T_{AC}|$ de In variando la tasa de calentamiento, al igual que en el caso anterior pero usando el software “Calorimetría 2.0”. Se puede apreciar la nueva posición de los picos con respecto a la temperatura, al igual que la

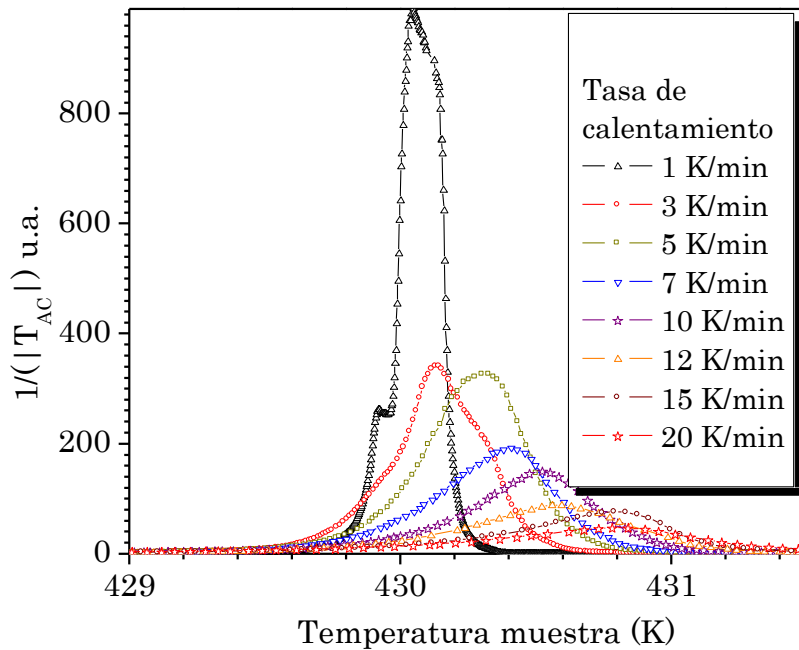


Figura 25. Curvas de $1/|T_{AC}|$ para muestras de In, al variar la tasa de calentamiento del hornillo y usando “Calorimetría 2.0”

distorsión en los espectros correspondientes a las tasas de 1 K/min, 5 K/min y 7 K/min, lo cual permite validar la decisión de tomar como tasa de calentamiento el valor de 10 K/min.

Después de corregir los inconvenientes de orden instrumental de la técnica, se procedió a caracterizar las curvas de $1/|T_{AC}|$ de la muestra al variar la potencia de excitación lumínica, para lo cual se varió el voltaje de alimentación -altamente regulado- de la lámpara de Tungsteno (ver figura 26). Se debe tener en cuenta que a medida que aumenta el voltaje, aumenta la potencia de excitación y la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra, y por tanto el inverso de la amplitud de la oscilación se hace cada vez más pequeño. Para voltajes pequeños, la amplitud de la señal es pequeña y se reduce la razón señal/ruido, permitiendo que el ruido modifique la respuesta; caso contrario ocurre para voltajes altos, y al no haber una variación significativa en los espectros de 12, 13 y 14 voltios (93.12 W, 101.4 W y 109.2 W), se optó por usar 12 voltios (12.93 W) como fuente de alimentación de la lámpara.

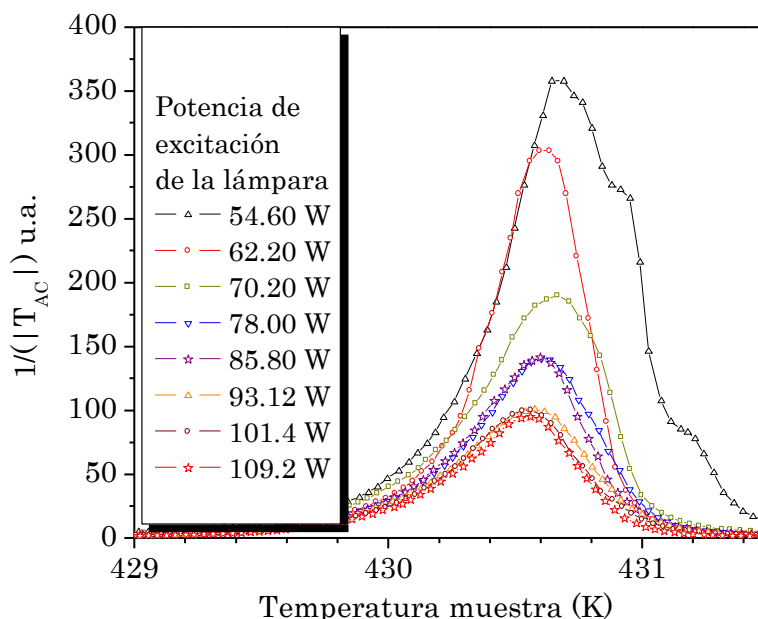


Figura 26. Curvas de $1/|T_{AC}|$ para muestras de In al variar la Potencia de excitación, usando el programa “Calorimetría 2.0”

La figura 26 muestra una familia de curvas $1/|T_{AC}|$ correspondientes a una muestra de Indio como función de la temperatura, obtenidas para diferentes frecuencias de modulación de la luz incidente con alta intensidad en el infrarrojo, y ciclo de trabajo del 50% con una tasa de calentamiento de 10 K/m y presión de Helio de 2 PSI. En ellas se observa un ensanchamiento del pico y cambio en su amplitud a medida que se incrementa la frecuencia de modulación. Al aumentar la frecuencia del *chopper*, el tiempo de excitación lumínica disminuye, en consecuencia, disminuye la cantidad de calor suministrada y la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra; produciendo un aumento en la amplitud de la curva de $1/|T_{AC}|$.

Suponiendo que el término “A” en la ecuación 11 (que agrupa varias constantes para un mismo barrido) no varía, el calor específico de la muestra parecería aumentar con la frecuencia; pero es necesario tener en cuenta que al variar la frecuencia, se modifica el punto de equilibrio dinámico de intercambio de calor de la muestra, y por tanto el término “A”, hace permanecer constante el calor específico sin importar la frecuencia. Se nota además que el ancho medio del pico de las curvas es independiente de la frecuencia de choqueo de la luz incidente, es decir, permaneciendo constante.

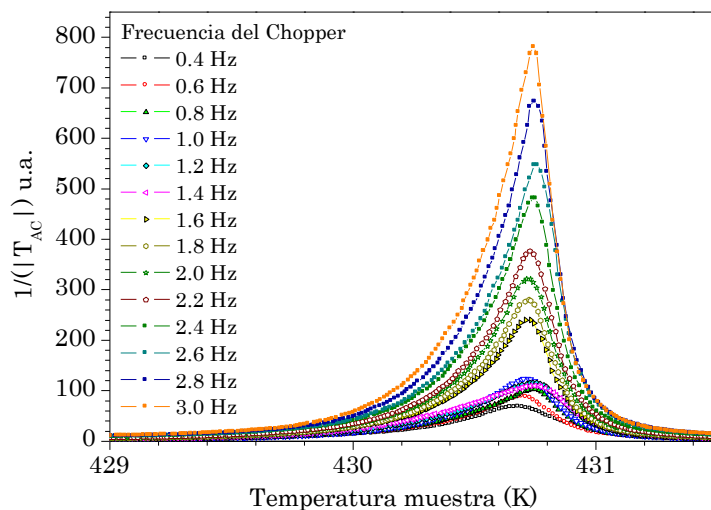


Figura 27. Calorimetría AC para una muestra de In, variando la frecuencia de excitación.

Con el objetivo de verificar que se estaba en el régimen cuasiadiabático, a partir de la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra en función de la frecuencia del *chopper* mostrados en la figura 27, en la figura 28 se realizó el producto de la frecuencia del *chopper* por la amplitud de la oscilación, en función de la frecuencia del *chopper*, tomado para diferentes temperaturas de la muestra. Se observa como a medida que aumenta la frecuencia de modulación, las curvas de $\omega |T_{AC}|$ llegan hasta un valor casi constante a partir de 1.4 Hz, acorde con el comportamiento esperado en el régimen cuasiadiabático (comparar con la figura 2). Ésta conducta es similar para todas las temperaturas; pero, para la temperatura cercana a la de la transición (430K), hay una disminución en la magnitud debido a la divergencia del calor específico porque la transición es de primer orden (hay calor latente). El comportamiento cuasiadiabático no es una sorpresa, teniendo en cuenta: la reducida masa de la muestra y aún más la pequeña masa de la termocupla; el poco espesor de la muestra; el adecuado vacío en la cámara externa y presión de Helio de la cámara interna.

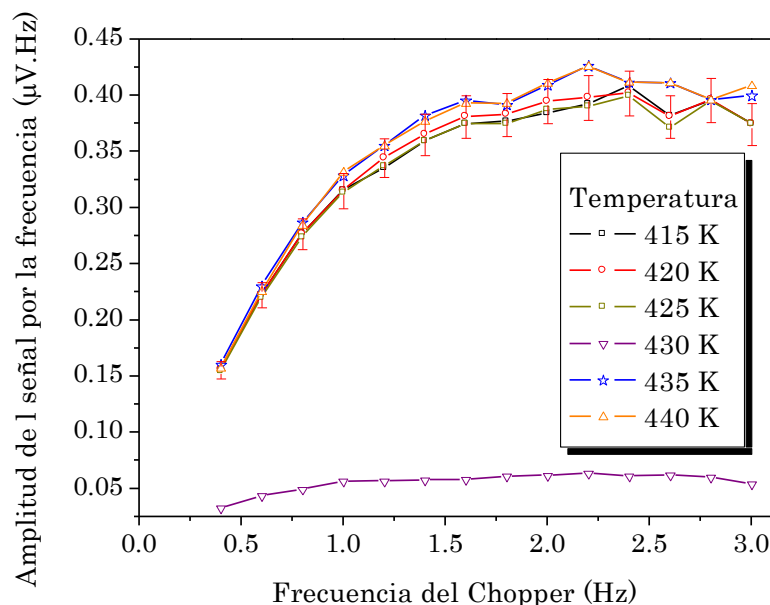


Figura 28. Producto de la frecuencia del “Chopper” y la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra, en función de frecuencia del Chopper.

Utilizando el *chopper* diseñado y construido durante este trabajo, se realizaron variaciones en el ciclo de trabajo de la función de excitación, usando una onda cuadrado con ciclos de trabajo desde 20%, hasta 80%. Durante estas mediciones se mantuvieron constantes los demás parámetros. Sin importar el ciclo de trabajo, a medida que aumenta la frecuencia, el pico del calor específico aumenta en amplitud, debido a la disminución de la oscilación de la temperatura de la muestra; éste comportamiento se puede observar en la figura 28, en la cual se utilizó un muestra de In, con un ciclo de trabajo del 20% y se varió la frecuencia de excitación.

En la figura 30 se muestra el comportamiento de la curvas de $1/|T_{AC}|$ al variar el ciclo de trabajo de la función de excitación para dos frecuencias diferentes, 1.62Hz, y 3.24Hz. Para efectos de comparación los ciclos de 20%, 30%, 40% y 50% (figura a y c) se separaron de los de 50%, 60%, 70%, 80% (figura b y d). Comparando la parte a y b, ambas con una frecuencia de excitación de 1.62 Hz, se observa que se tienen máximos en 20% y 80%, y un mínimo en 50%; presentándose un comportamiento similar a 3.24 Hz. Al comparar los mismos ciclos de trabajo en las dos frecuencias, se ve que a mayor frecuencia se tiene mayor amplitud, y bajo las mismas condiciones experimentales, la amplitud a 3.24 Hz es el doble que a 1.62 Hz. Habitualmente se usa un ciclo de trabajo del 50% para hacer las medidas de calor específico, pero a partir de los resultados obtenidos, se observa que el ciclo de trabajo del 20% ó del 80% presenta la mayor amplitud, sin importar la frecuencia.

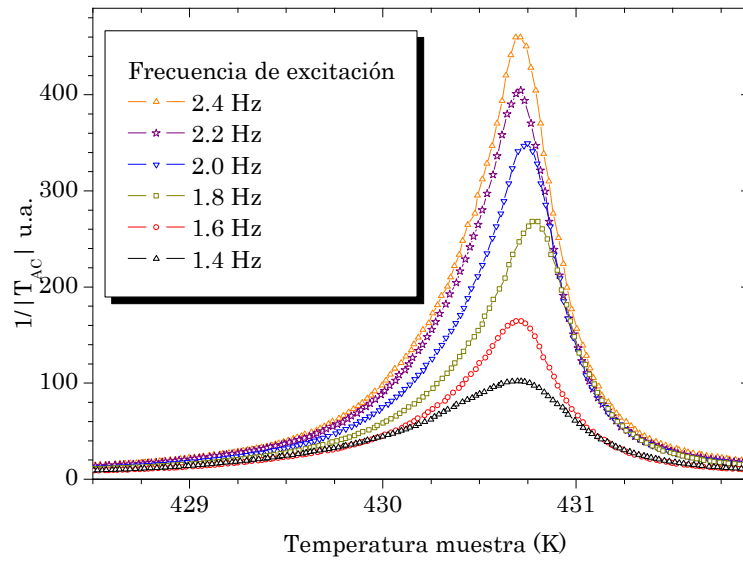


Figura 30. Calorimetría AC para una muestra de In, variando la frecuencia de excitación de una onda cuadrada con ciclo de trabajo del 20%.

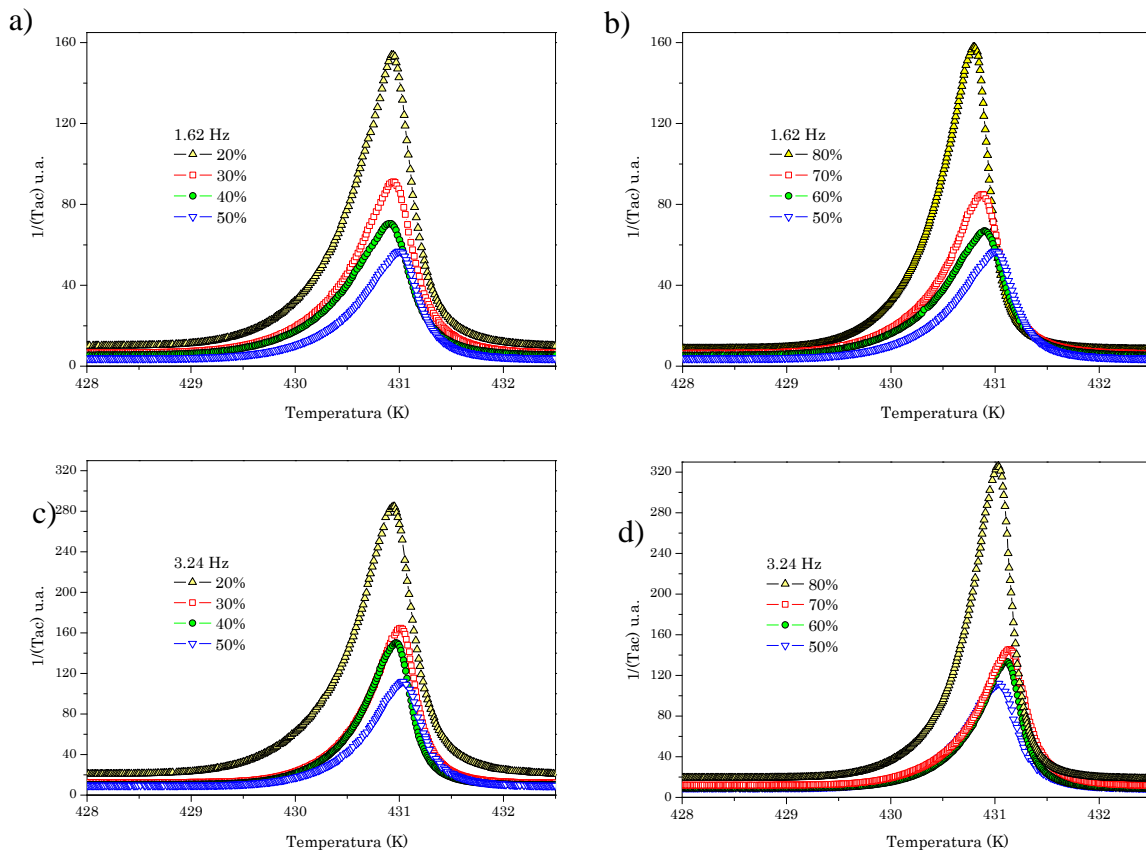


Figura 30. Calorimetría AC para una muestra de In, variando el ciclo de trabajo **a)**: 20% a 50%; y **b)**: 50% a 80%, con una frecuencia de excitación de 1.62 Hz (a y b) y 3.24 Hz (c y d).

Usando una muestra de 0.01 LiI+4AgI fabricada por el método de soluciones, se realizaron medidas del calor específico variando la frecuencia de excitación. Se utilizó una onda cuadrada con un ciclo de trabajo del 50 %, desde 0.30 Hz hasta 2.80 Hz (ver figura 30). La forma de línea asociada a la transición superiónica experimentada por la muestra alrededor de 435 K, cambia desde una forma de pico a bajas frecuencias (0.3 Hz a 1.7 Hz), hasta un escalón a frecuencias más altas (1.7 a 4.0 Hz), este comportamiento nos permite afirmar que existe una frecuencia de excitación óptima (por debajo de 1.7 Hz) para la cual, las curvas de $1/|T_{AC}|$ presentan un “mejor” comportamiento., debido a un posible acople entre los semiperiodos de excitación y los tiempos asociados a la difusividad térmica en la muestra (τ_s y τ_{rs} de la ecuación 5).-Un resultado similar fue encontrado por otros autores al medir el calor específico de un polímero al variar el espesor [24], lo cual va en el mismo sentido de relacionar la variación de longitud de difusividad térmica de la muestra, al variar la frecuencia de excitación

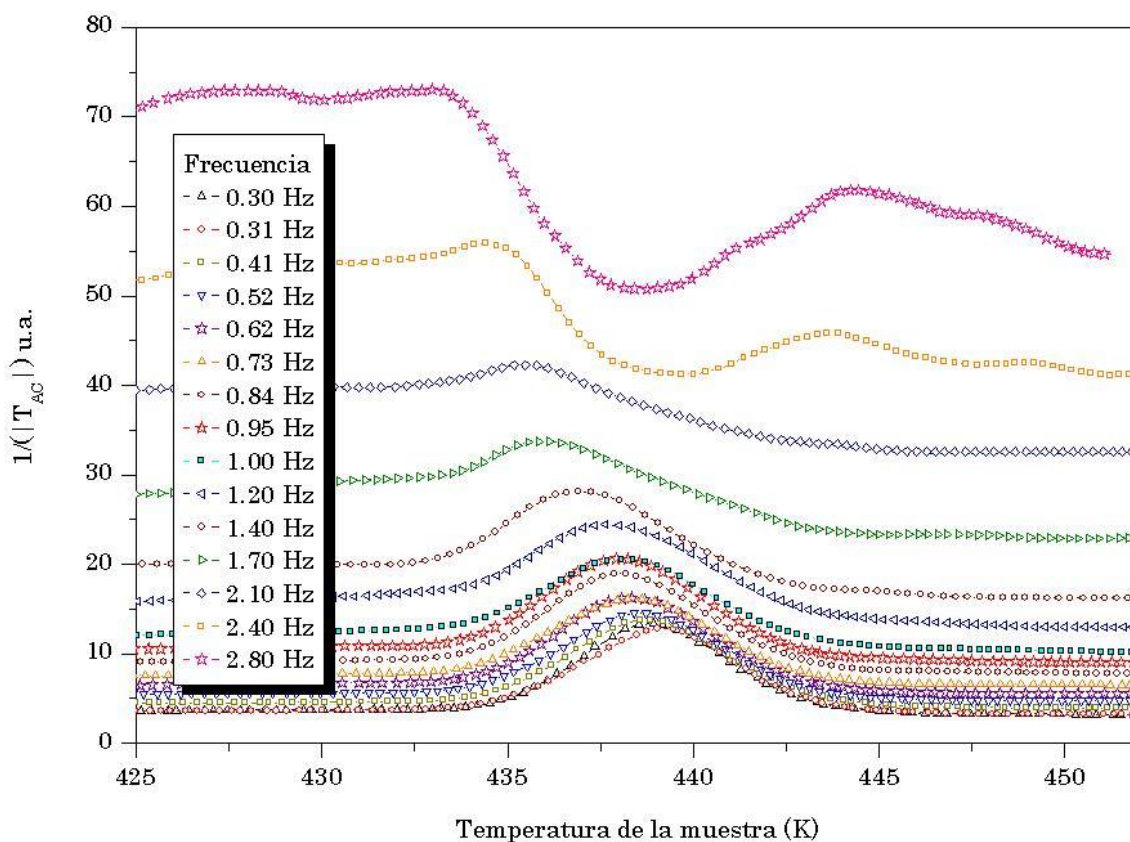


Figura 31. Calorimetría AC para una muestra de LiI+4AgI, Variando la frecuencia de excitación de una onda cuadrada.

6. CONCLUSIONES

Se optimizó un sistema de Calorimetría AC para medidas de calor específico, se identificaron los parámetros de medida, se encontraron los rangos óptimos para las variables de control y de medida durante el proceso.

Se desarrolló un software de adquisición de datos para la técnica de calorimetría AC, que permite medir: la temperatura del ambiente, de la muestra, del hornillo; la amplitud de la oscilación en temperatura de la muestra; así como fijar la tasa de calentamiento del horno. De esta manera se pudo automatizar completamente el proceso de adquisición de datos de la técnica.

Se diseñó y construyó un *chopper* que permite investigar el efecto en la variación del rango de estimulación térmica en diversos materiales.

Usando Indio (In) como muestra patrón, se caracterizó su respuesta térmica alrededor de su transición de fase sólido-líquido usando la técnica de Calorimetría AC, la cual debido a su sensibilidad, permite escoger las condiciones óptimas de operación del aparato.

El compuesto $\text{LiI}+4\text{AgI}$ presenta una variación en la forma de la curva de $1/|T_{AC}|$ de pico a escalón al variar la frecuencia de excitación de 0.30 Hz a 2.80 Hz, debido probablemente a la baja conductividad térmica de la sal, en la cual la condición $c \approx 1/|T_{AC}|$ solo se cumple para bajas frecuencias de excitación térmica.

7. PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN EVENTOS

Ponencia oral en el VII Encuentro Nacional de Óptica, Popayán Septiembre 22 al 27 de 2002, con el trabajo: “Implementación de un Chopper electromagnético con un circuito integrado programable PIC”. H. Correa, J. Reyes-Arango, H. Ariza-Calderón

Participación en el XX Congreso Nacional de Física, Armenia Septiembre 1 al 5 de 2003, como coautor del trabajo: “Estudio de las curvas de Calor específico de In y AgI dopado con Li, al variar la función de excitación lumínica” H. Correa, J. Reyes-Arango, H. Ariza-Calderón. Presentado como ponencia oral

Participación en la VI Escuela Nacional de Física de Materia Condensada, Universidad de Antioquia Medellín, Octubre 27 al 29 de 2004, con el trabajo “Medidas de calor específico en $0.01 \text{ Li}+4\text{AgI}$ como función de la frecuencia de excitación lumínica”, presentado en la categoría mural

Publicación del artículo “Estudio de las curvas de calor específico de In al variar la función de excitación lumínica” H. Correa, J. Reyes-Arango, A. Agudelo y H. Ariza-Calderón, en La Revista Colombiana de Física Vol. 36 No.1 de 2004 pág. 36-39.

Publicación del artículo “Estudio de las curvas de calor específico de In al variar la función” H. Correa, J. Reyes-Arango, A. Agudelo y H. Ariza-Calderón, en La Revista de divulgación científica y tecnológica del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias Vol. 1 No.2 de 2005 pág. 29-32.

8. PERSPECTIVAS

Luego de la optimización del sistema de medida de la técnica de calorimetría AC, queda abierta la posibilidad de trabajar en la caracterización térmica de materiales, específicamente en la detección de transiciones de fase por encima de la temperatura ambiente hasta los 450 K en pequeñas muestra de materiales.

A la par queda abierta la opción de medir el desfase de la señal compleja del calor específico, al igual que aplicar la transformada de Fourier para realizar estudios en el dominio de la frecuencia

ANEXO A

CÓDIGO FUENTE DEL “CHOPPER” DE FRECUENCIA Y FORMA DE LÍNEA AJUSTABLE

; Declaración de Variables

```
w      equ 0
r      equ 1
TMR0  equ 01h
PC     equ 02h
STATUS equ 03h
PORTA  equ 05h
PORTB  equ 06h
PCLATH equ 0Ah
INTCON equ 0bh
OPTIO  equ 01h
TRISA  equ 05h
TRISB  equ 06h
TEMP1  equ 0ch
TEMP2  equ 0dh
Bandera      equ 0eh
D1          equ 11h
D2          equ 12h
D3          equ 13h
D4          equ 14h
TA          equ 15h ; Memoria temporal Display
TB          equ 16h
TC          equ 17h
TD          equ 18h
contador  equ 19h
C1         equ 1Ah
C2         equ 1Bh
C3         equ 1Ch
C_keys    equ 1Dh
C_mult    equ 1Eh
cuentaL   equ 1Fh
cuentaH   equ 20h
i_Ente    equ 21h
i_Frac    equ 22h
i_Ente_T2 equ 23h
i_Frac_T2 equ 24h
i_Ente_T4 equ 25h
i_Frac_T4 equ 26h
KEYS      equ 27h
BLINK     equ 28h
X         equ 29h
Y         equ 2Ah
DAC       equ 2Bh
FREC      equ 2Ch
T1        equ 2Dh
T2a       equ 2Eh
```

```
T2b       equ 2Fh
T3        equ 30h
T4a       equ 31h
T4b       equ 32h
MIN       equ 33h
MAX       equ 34h
POS       equ 35h
D_DER     equ 36h
PASO      equ 37h
TOTAL     equ 38h
DIVISOR   equ 39h
DIVISOR_H equ 44h
COCIENTE  equ 3Ah
COCIENTE_H equ 3Bh
RESIDUO   equ 3Ch
RESIDUO_H equ 3Dh
OUT1      equ 3Eh
OUT2      equ 3Fh
PARTE     equ 40h
INDICE    equ 41h
SUBINDICE equ 42h
UPMYR     equ 43h
```

; Parámetros del programa

```
#DEFINE carry STATUS,0
#DEFINE cero STATUS,2
#DEFINE PAG0 bcf STATUS,5
#DEFINE PAG1 bsf STATUS,5
#DEFINE toif INTCON,2
#DEFINE f_POS Bandera,0
#DEFINE Up KEYS,0
#DEFINE Dw KEYS,1
#DEFINE Lf KEYS,2
#DEFINE Rg KEYS,3
```

; Rutina de Inicio

```
org 0
goto inicio
; Rutina de Interrupciones
org 4h
ISRTimer
bcf Taif
;INTCON.toif = 0 |rehabilita interrump
movwf TEMP1 ;Preservar registros
movf STATUS,w
movwf TEMP2
RUN_OK
```

```

ISR_calcula_interrup    ;primero el contador
    decfsz contador,r
    goto    contador_OK
contador_0
    movf    cuentaH,w ;recargo contadorH
    movwf   contador
    movf    cuentaL,w
    ;Carga el Timer con el valor de la cuenta
    ;almacenada en cuentaL
    movwf   TMR0
_Show_DAC
    movf    PORTB,w
    andlw   .192    ;1100 0000
    addwf   DAC,w
    movwf   PORTB
    decf    INDICE,r
    goto    finISR
contador_OK
    movlw   .46
    ; (255-200-7-2) para cada 200
    ;microsegundos/7 inst/2 de retardo
    movwf   TMR0
contador_vale_1
    movlw   .1
    subwf   contador,w
    btfsc   cero
    goto    escoge_DAC
    goto    finISR
    ;Lo segundo sacar el dato del DAC
    ;INDICE? =0->reconfig,1->ejecuta
escoge_DAC
    movf    INDICE,r ;desde T1,2,3,4 hasta 1
    btfss   cero
    goto    indice_SI
indice_0
    clrf    i_Ente
    clrf    i_Frac
    decfsz  PARTE,r
    goto    Config_Indice
    movlw   .4
    movwf   PARTE
Config_Indice
    movlw   .0    ;pon set el bit PC.9
    movwf   PCLATH
    movf    PARTE,w
    addwf   PC,r
    nop
    goto    Config_IndiceT4
    goto    Config_IndiceT3
    goto    Config_IndiceT2
    goto    Config_IndiceT1
Config_IndiceT1
    ;FreQ Ref para el Lock_In
    call    Det_Blink
    call    Leer_SW    ;Lee los
pulsadores
    call    F_01_Run
    ;la acción de la tecla solo salir modo RUN
    btfss   INTCON,5
    goto    finISR
    movf    T1,w    ;La asignación normal
    goto    fin_Config_Indice
Config_IndiceT2
    movf    T2b,w
    goto    fin_Config_Indice
Config_IndiceT3
    call    Det_Blink
    movf    T3,w
    goto    fin_Config_Indice
Config_IndiceT4
    movf    T4b,w
fin_Config_Indice
    movwf   INDICE
    btfsc   cero
    goto    indice_0
indice_SI
    call    Calcular_DAC
    andlw   3Fh    ;0011 1111
    movwf   DAC    ;Se define el nuevo DAC
    goto    finISR
    ;Calcular_DAC_T2
    movf    i_Frac_T2,w ;cuentaF2
    addwf   i_Frac,r ;1. sum fracc
    movlw   .156    ;2. >100?
    addwf   i_Frac,w
    btfss   carry
    goto    Menr100_T2
Menr100_T2
    movlw   .100
    subwf   i_Frac,r
    incf    i_Ente,r
Menr100_T2
    movf    i_Ente_T2,w
    addwf   i_Ente,r ;3. sum Entero
    movf    i_Ente,w
    movwf   SUBINDICE ;0-100;0-63
T82
    movlw   .0    ;pon set el bit PC.9
    movwf   PCLATH
    movf    T2a,w
    addwf   PC,r
    retlw   .0
    goto    Tabla_LINEAL
    goto    Tabla_SENOSOIDAL
    goto    Tabla_EXPONENCIAL
    goto    Tabla_EXPONENCIAL_Dec
;Calcular_DAC_T4
    movf    i_Frac_T4,w ;cuentaF2
    addwf   i_Frac,r ;1. sum fracc
    movlw   .156    ;2. >100?
    addwf   i_Frac,w
    btfss   carry
    goto    Menr100_T4
Menr100_T4
    movlw   .100
    subwf   i_Frac,r

```

```

    incf    i_Ente,r
Menr100_T4
    movf    i_Ente_T4,w
    addwf   i_Ente,r;3. sum Entero
    movlw   .101
    movwf   X
    movf    i_Ente,w
    subwf   X,w
    movwf   SUBINDICE
    movlw   .0 ;pon set el bit PC.9
    movwf   PCLATH
    movf    T4a,w
    addwf   PC,r
    retlw   .0
    goto    Tabla_LINEAL
    goto    Tabla_SENOSOIDAL
    goto    Tabla_EXPONENCIAL
    goto    Tabla_EXPONENCIAL_Dec
Tabla_LINEAL ;subI ya es el valor
    rrf     SUBINDICE,w
    movwf   X
    movwf   Y
    rrf     Y,r
    rrf     Y,w
    addwf   X,w
    movwf   DAC
    return
Tabla_EXPONENCIAL_Dec
    movlw   .101
    movwf   X
    movf    SUBINDICE,w
    subwf   X,w
    movwf   SUBINDICE
    call    Tabla_EXPONENCIAL
    sublw   .63
    movwf   DAC
    return
finISR
    movf    TEMP2,w
    ;se deja "W", "STATUS" igual que antes de
    ;la interrupción
    movwf   STATUS
    movf    TEMP1,w
    retfie
inicio
    call    INI_Variables
ini
    call    Masc_B ;Selecciona el Display 0
Displ1
    addlw   00h ;00xx X
    movwf   PORTB
    movf    D1,w
    ;Muestra D1 por el display seleccionado (0)
    call    chek_PA
Displ2
    call    Masc_B ;Selecciona el Display 1
    addlw   80h ;10xx X
    movwf   PORTB
    movf    D2,w
;Muestra D2 por el display seleccionado (1)
    call    chek_PA
    call    Masc_B ;Selecciona el Display 2
    addlw   40h ;01xx X
    movwf   PORTB
Displ3
    movf    D3,w
    ;Muestra D3 por el display seleccionado (2)
    call    chek_PA
    call    Masc_B ;Selecciona el Display 3
    addlw   0C0h ;11xx X
    movwf   PORTB
Displ4
    movf    D4,w
    ;Muestra D4 por el display seleccionado (3)
    call    chek_PA
Di_1
    btfsc   INTCON,5
    ; Si no hay interrupciones-> en
    ;configuración
    goto    ini
    decfsz  C_keys,r
    ;Disminuye el C parpadeo
    goto    ini
Displ5
    movlw   .8 ;CAMBIAR 8
    movwf   C_keys
    call    Leer_SW ;Lee los pulsadores
    call    Det_POS
    ;Determina el menú de POS, y la acción de
    ;la tecla
    call    Det_Blink
    goto    ini
Leer_SW
Port_A_In
    PAG1
    movlw   0Fh
    ; Cambia el puertoA_L como entrada
    movwf   PORTA
    PAG0
    bcf     PORTA,4
    ;permite el paso de los datos por el 243
    ;RA4=0
    comf    PORTA,w
    ;lee los SW, los pone logica true
    bsf     PORTA,4
    ;Inactiva el LS243 -> No pasan Datos
    andlw   0Fh ;solo lee la parte BAJA
    movwf   KEYS ;guarda el dato en KEYS
Port_A_Out
    PAG1
    movlw   00h
    ; pone el puerto A_L de salida "0000 0000"
    movwf   PORTA
    PAG0
    movlw   1Fh
    ; pone como salida el dato Neutro del
    ;Display
    movwf   PORTA
    ; siempre queda apagado el display
    movf    KEYS,w
    return
F_00
    goto    F_02

```

```

F_01
Calcula_Cuentas;1000/4F *2
    movlw 3h
    movwf COCIENTE_H
    movlw 0E8h
    movwf COCIENTE
    rlf  FREC,w
    movwf X
    rlf  X,w
    movwf DIVISOR
    clrf X
    rlf  X,w
    movwf DIVISOR_H
    call DIVIDIR
    movf COCIENTE,w
    movwf cuentaH
    movlw .245
    ;>11 = carry 245+20=265=10'=245
    addwf RESIDUO,r
    btfss carry
    clrf  RESIDUO
    comf  RESIDUO,w
    movwf cuentaL
    movlw .125
    subwf cuentaL,r
    movf  T2b,w
    call  Divide_100_en_w_2D
    movf  OUT1,w
    movwf i_Ente_T2
    movf  OUT2,w
    movwf i_Frac_T2
    movf  T4b,w
    call  Divide_100_en_w_2D
    movf  OUT1,w
    movwf i_Ente_T4
    movf  OUT2,w
    movwf i_Frac_T4
    movlw .1
    ;ini para que comience en PARTE4
    movwf PARTE
    clrf  INDICE
    bsf  INTCON,5
    ;habilia las interrupciones TMR0
    return
F_01_Run
    btfss Lf
    return
    bcf  INTCON,5
    ;deshabilia las interrupciones TMR0
    movlw .2
    movwf POS
    ;lo devuelve al modo configuración
    movf  FREC,w
    movwf D_DER
    call  MOSTR_
    movf  PORTB,w
    andlw .192          ;1100 0000
                                movwf DAC
                                movlw 1Fh          ;0001 1111
                                addwf DAC,w
                                movwf PORTB
                                return
F_02  movf  FREC,w
                                movwf D_DER
                                goto  F_PARES
F_03  movlw .140
                                ;El valor maximo de frec
                                movwf MAX
                                movlw .4
                                movwf MIN
                                movlw .1
                                movwf PASO
                                movf  FREC,w
                                call  MM_VALOR
                                movwf FREC
                                return
F_04  movf  T1,w
                                movwf D_DER
                                goto  F_PARES
F_05  movf  T1,w
                                call  Load_Total_Max_Min_Paso
                                call  MM_VALOR
                                movwf T1
                                return
F_06  movf  T2a,w
                                movwf D_DER
                                goto  F_PARES
F_07  call  Load_TIPO_1234          ;min 1
                                max 4 paso 1
                                movf  T2a,w
                                call  MM_VALOR
                                movwf T2a
                                call  Limpiandolo ;0?->0
                                return
F_08  movf  T2b,w
                                movwf D_DER
                                goto  F_PARES
F_09  movf  T2b,w
                                call  Load_Total_Max_Min_Paso
                                call  MM_VALOR
                                movwf T2b
                                return
F_10  movf  T3,w
                                movwf D_DER
                                goto  F_PARES
F_11  movf  T3,w
                                call  Load_Total_Max_Min_Paso
                                call  MM_VALOR
                                movwf T3
                                return
F_12  movf  T4a,w
                                movwf D_DER
                                goto  F_PARES
F_13  call  Load_TIPO_1234

```

```

        movf    T4a,w                ;carga w con POS MM_VALOR
        call   MM_VALOR              ;I/O W, V_VALOR solo almacenamiento
        movwf  T4a                    ;temporal
        call   Limpiandolo
        return
F_14    movf    T4b,w
        movwf  D_DER
        goto   F_PARES
F_15    movf    T4b,w
        call   Load_Total_Max_Min_Paso
        call   MM_VALOR
V_VALOR
        movwf  T4b
        return
Load_TIPO_1234    ;Para Impares
        movlw  .4
        movwf  MAX
        clrf  MIN
        movlw  .1
        movwf  PASO
        return
Limpiandolo
        clrw                    ;T2a=0? ->T2b=0
        movf    T2a,w            ;T4a=0? ->T4b=0
        btfs   cero
        clrf  T2b
        movf    T4a,w
        btfs   cero
        clrf  T4b
        return
Load_Total_Max_Min_Paso
        ;Para Impares se daña TOTAL
        movwf  X
        clrw
        addwf  T1,w
        addwf  T2b,w
        addwf  T3,w
        addwf  T4b,w
        movwf  TOTAL
        movlw  100
        movwf  Y
        movf  TOTAL,w
        subwf  Y,w
        addwf  X,w
        movwf  MAX
        clrf  MIN
        movlw  .1
        movwf  PASO
        movf  X,w
        return
F_PARES    clrf  MIN
        ;Valor max=14 min=0, paso=2
        movlw  .14
        movwf  MAX
        movlw  .2
        movwf  PASO
        movf  POS,w

```

```

        ;carga w con POS MM_VALOR
        ;I/O W, V_VALOR solo almacenamiento
        ;temporal
        movwf  X
        btfs   Up    ;determina cual boton
        goto   MPar_u
        btfs   Dw
        goto   MPar_d
        btfs   Rg
        goto   MPar_r
        btfs   Lf
        goto   MPar_l
        goto   MOSTR_ ; sin boton -> EXIT
MPar_r    btfs   f_POS
        return
MPar_r0   bsf    f_POS
        incf   POS,r
        return
MPar_l    btfs   f_POS
        return
MPar_l1   bcf    f_POS
        decf   POS,r
        return
MPar_d    movf  X,w
        subwf  MIN,w
        btfs   cero
        goto   MIN_MAX
        movf  PASO,w
        subwf  X,r
        goto   MOSTRAR
MPar_u    movf  X,w
        subwf  MAX,w
        btfs   cero
        goto   MAX_MIN
        movf  PASO,w
        addwf  X,r
        goto   MOSTRAR
MIN_MAX   movf  MAX,w
        movwf  X
        goto   MOSTRAR
MAX_MIN   movf  MIN,w
        movwf  X
        goto   MOSTRAR
MOSTRAR   btfs   f_POS
        goto   M_1_VAL
M_0_POS   movf  X,w
        movwf  POS
        ;SIEMPRE POS en la Izquierda
        goto   MOSTR_
M_1_VAL   movf  X,w
        movwf  D_DER
MOSTR_    clrw
        ;Para limpiar el bit de CARRY para la
        ;division
        addwf  POS,w
        rrf   POS,w
        movwf  X

```



```

call    Divide_X_en_10
movf   COCIENTE,w
movwf  D1
movwf  TA
movf   RESIDUO,w
movwf  D2
movwf  TB
;SIEMPRE V_VALOR en la derecha
movf   D_DER,w
movwf  X
call    Divide_X_en_10
movf   COCIENTE,w
movwf  D3
movwf  TC
movf   RESIDUO,w
movwf  D4
movwf  TD
movf   D_DER,w
return

Blink_1 btfsc  f_POS
        goto   Blink_4
        movf   D1,w           ;L OFF
        movwf  TA
        movf   D2,w
        movwf  TB
        movlw  0fh ;codigo para apagar display
D1, D1  movwf  D1
        movwf  D2
        movlw  2           ;en la proxima L ON
        movwf  BLINK
        return

Blink_2 movf   TA,w           ;L ON
        movwf  D1
        movf   TB,w
        movwf  D2           ; REcarga D1, D1
        movlw  1           ;en la proxima L OFF
        movwf  BLINK
        return

Blink_3 btfss  f_POS
        goto   Blink_2
        movf   D3,w           ;H OFF
        movwf  TC
        movf   D4,w
        movwf  TD
        movlw  0fh ;codigo para apagar display
D2, D3  movwf  D3
        movwf  D4
        movlw  4           ;en la proxima H ON
        movwf  BLINK
        return

Blink_4 movf   TC,w           ;H ON
        movwf  D3
        movf   TD,w
        movwf  D4           ; REcarga D2, D3
        movlw  3           ;en la próxima H OFF
        movwf  BLINK
        return

chek_PA ;Se pasa como parámetro la salida por W
        andlw  0Fh
        addlw  10h
        movwf  PORTA
        movlw  .1
        movwf  C1
        movlw  8h           ; con 8h no titla *8*
        movwf  C2
RT3     movlw  .255         ;255
        movwf  C3
RT3a   decfsz  C3,r
        goto   RT3a
RT2    decfsz  C2,r
        goto   RT3
RT1    decfsz  C1,r
        goto   RT3
        movlw  1Fh
        movwf  PORTA
        return

Masc_B movf   PORTB,w ;con 0011 1111
        andlw  3Fh
        ; preserva el dato del DAC
        return

Divide_X_en_Y
;X/Y COCIENTE/DIVISOR = COCIENTE +
RESIDUO
        movf   X,w
        movwf  COCIENTE
        movf   Y,w
        movwf  DIVISOR
        clrf   COCIENTE_H
        clrf   DIVISOR_H
        goto   DIVIDIR

Divide_X_en_10
        movlw  .10
        movwf  DIVISOR
        movf   X,w
        movwf  COCIENTE
        clrf   COCIENTE_H
        clrf   DIVISOR_H
        goto   DIVIDIR

Divide_100_en_w_2D
D_Entero100
        movwf  DIVISOR
        movlw  .100
        movwf  COCIENTE
        clrf   COCIENTE_H
        clrf   DIVISOR_H
        call   DIVIDIR
        movf   COCIENTE,w
        movwf  OUT1
        movf   RESIDUO,w
        call   multp10

D_1_Decimal100
        movwf  X
        movf   DIVISOR,w
        movwf  Y

```

```

    call    Divide_X_en_Y
    movf   COCIENTE,w
    call   multp10
    movwf  OUT2
    movf   RESIDUO,w
    call   multp10
D_2_Decimal100
    movwf  X
    movf   DIVISOR,w
    movwf  Y
    call   Divide_X_en_Y
    movf   COCIENTE,w
    addwf  OUT2,r
    return
DIVIDIR
;Se pasa el valor por COCIENTE,
;DIVISOR,w, devuelve COCIENTE ;
;RESIDUO
    movf   COCIENTE,w
    btfsc  cero
    goto   Divide_Son_cero
    movf   DIVISOR,w
    btfsc  cero
    goto   Divide_Son_cero
    clrf   RESIDUO
    clrf   RESIDUO_H
    movlw  .17
    movwf  C_mult
;Hacerlo el numero de bits
Div_again
    decfsz C_mult,r
    goto   Div_again3
    return
Div_again3
    rlf    COCIENTE,r
    rlf    COCIENTE_H,r
    rlf    RESIDUO,r
    rlf    RESIDUO_H,r
    movf   DIVISOR,w
    subwf  RESIDUO,w
    movwf  Y
    btfsc  carry
    goto   SI_L ;carry=1 positivo
    goto   NO_L ;carry=0 negativo
NO_L    incf  DIVISOR_H,w
    goto   Rest_div
SI_L    movf  DIVISOR_H,w
Rest_div
    subwf  RESIDUO_H,w
    btfsc  carry
    goto   SI_restar
    goto   NO_restar
NO_restar
    bcf    COCIENTE,0
    goto   Div_again
SI_restar
    bsf    COCIENTE,0
    movwf  RESIDUO_H
    movf   Y,w
    movwf  RESIDUO
    goto   Div_again
    clrf   COCIENTE
    clrf   RESIDUO
    return
multp10
    movwf  X
    clrf   Y
    movlw  .11
    movwf  C_mult
    multp  decfsz C_mult,r
    goto   multp_OK
    multp_0
    movf   Y,w
    return
    multp_OK
    movf   X,w
    addwf  Y,r
    goto   multp
INI_Variables
    PAG1
; STATUS.rp0 = 1 |Paso a la pagina 1|
    movlw  00h
; (Para hacer todas las configuraciones)
    movwf  PORTA
; "PORTA = 0F" 000 1111
    movlw  00h
; (Para hacer todas las configuraciones)
    movwf  PORTB
; "PORTA = 00" 1100 0000
    movlw  80h
;Habilitación global de interrupciones y
Timer
    movwf  INTCON
; "INTCON = 1000 0000"
    movlw  00h
; |asignacion al Timer preescalador 256| --
--
;07h *NINGUNA*
    movwf  OPTIO ; "OPTIO = 0000 0000"
    PAG0
    bcf    INTCON,5
    movlw  .8 ;CAMBIAR ***8***
    movwf  C_keys
    movlw  .48
    movwf  TMR0
    clrf   Bandera
    movlw  1h
    movwf  BLINK
    clrf   TOTAL
    movlw  .37
    movwf  FREC
    movlw  .25 ;CAMBIAR -25-2
    movwf  T1
    movlw  .25 ;CAMBIAR -25-2
    movwf  T2b
    movlw  .25 ;CAMBIAR -25-2
    movwf  T3
    movlw  .25 ;CAMBIAR -25-2
    movwf  T4b
    movlw  .1 ;CAMBIAR -1-

```

```

movwf T2a ;Corresponde a T4 Calcular
movlw .1 ;CAMBIAR -1- retlw .63 ;Corresponde a T3
movwf T4a goto Calcular_DAC_T2
movlw .2 ;CAMBIAR -2- ;Corresponde a T2:Calcular
movwf POS retlw .0 ;Corresponde a T1
movlw .32 org 32Eh
movwf PORTB
movwf contador ;Evita el lro
movf FREC,w
movwf D_DER
call MOSTR_
return
;-----
; Tabla para calcular las cuentas
;-----
org 300h
Det_POS
T84 nop
movlw .3
movwf PCLATH
movf POS,w
addwf PC,r
goto F_00
goto F_01
goto F_02
goto F_03
goto F_04
goto F_05
goto F_06
goto F_07
goto F_08
goto F_09
goto F_10
goto F_11
goto F_12
goto F_13
goto F_14
goto F_15
Det_Blink
T85 nop
movlw .3
movwf PCLATH
movf BLINK,w
addwf PC,r
return ;No titila
goto Blink_1 ;L OFF
goto Blink_2 ;L ON
goto Blink_3 ;H OFF
goto Blink_4 ;H ON
Calcular_DAC
T81 nop
movlw .3 ;pon set el bit PC.9
movwf PCLATH
movf PARTE,w
addwf PC,r
nop
goto Calcular_DAC_T4

```

Tabla_SENOSOIDAL

```

T88 movlw .3 ;pon set el bit PC.9
movwf PCLATH
;corregida TIP
movf SUBINDICE,w
addwf PC,r
retlw .0 ; 0
retlw .01 ; 1
retlw .01 ; 2
retlw .01 ; 3
retlw .01 ; 4
retlw .01 ; 5
retlw .01 ; 6
retlw .01 ; 7
retlw .01 ; 8
retlw .02 ; 9
retlw .02 ; 10
retlw .02 ; 11
retlw .02 ; 12
retlw .02 ; 13
retlw .03 ; 14
retlw .03 ; 15
retlw .03 ; 16
retlw .03 ; 17
retlw .04 ; 18
retlw .04 ; 19
retlw .04 ; 20
retlw .05 ; 21
retlw .05 ; 22
retlw .05 ; 23
retlw .06 ; 24
retlw .06 ; 25
retlw .06 ; 26
retlw .07 ; 27
retlw .07 ; 28
retlw .08 ; 29
retlw .08 ; 30
retlw .09 ; 31
retlw .09 ; 32
retlw .10 ; 33
retlw .10 ; 34
retlw .11 ; 35
retlw .11 ; 36
retlw .12 ; 37
retlw .12 ; 38
retlw .13 ; 39
retlw .14 ; 40
retlw .14 ; 41
retlw .15 ; 42
retlw .15 ; 43

```

retlw	.16	;	44
retlw	.17	;	45
retlw	.17	;	46
retlw	.18	;	47
retlw	.19	;	48
retlw	.19	;	49
retlw	.32	;	50
retlw	.43	;	51
retlw	.44	;	52
retlw	.45	;	53
retlw	.45	;	54
retlw	.46	;	55
retlw	.47	;	56
retlw	.47	;	57
retlw	.48	;	58
retlw	.49	;	59
retlw	.49	;	60
retlw	.50	;	61
retlw	.50	;	62
retlw	.51	;	63
retlw	.52	;	64
retlw	.52	;	65
retlw	.53	;	66
retlw	.53	;	67
retlw	.54	;	68
retlw	.54	;	69
retlw	.55	;	70
retlw	.55	;	71
retlw	.56	;	72
retlw	.56	;	73
retlw	.57	;	74
retlw	.57	;	75
retlw	.58	;	76
retlw	.58	;	77
retlw	.58	;	78
retlw	.59	;	79
retlw	.59	;	80
retlw	.59	;	81
retlw	.60	;	82
retlw	.60	;	83
retlw	.60	;	84
retlw	.61	;	85
retlw	.61	;	86
retlw	.61	;	87
retlw	.61	;	88
retlw	.62	;	89
retlw	.62	;	90
retlw	.62	;	91
retlw	.62	;	92
retlw	.62	;	93
retlw	.63	;	94
retlw	.63	;	95
retlw	.63	;	96
retlw	.63	;	97
retlw	.63	;	98
retlw	.63	;	99
retlw	.63	;	100

Tabla_EXPONENCIAL

T90	movlw	.3	;	pon set el bit PC.9
	movwf	PCLATH		
	movf	SUBINDICE,w		
	addwf	PC,r		
	retlw	.0	;	0
	retlw	.3	;	1
	retlw	.6	;	2
	retlw	.9	;	3
	retlw	.11	;	4
	retlw	.14	;	5
	retlw	.16	;	6
	retlw	.19	;	7
	retlw	.21	;	8
	retlw	.23	;	9
	retlw	.32	;	10
	retlw	.40	;	11
	retlw	.41	;	12
	retlw	.42	;	13
	retlw	.43	;	14
	retlw	.44	;	15
	retlw	.45	;	16
	retlw	.46	;	17
	retlw	.47	;	18
	retlw	.47	;	19
	retlw	.48	;	20
	retlw	.49	;	21
	retlw	.50	;	22
	retlw	.50	;	23
	retlw	.51	;	24
	retlw	.51	;	25
	retlw	.52	;	26
	retlw	.53	;	27
	retlw	.53	;	28
	retlw	.54	;	29
	retlw	.54	;	30
	retlw	.54	;	31
	retlw	.55	;	32
	retlw	.55	;	33
	retlw	.56	;	34
	retlw	.56	;	35
	retlw	.56	;	36
	retlw	.57	;	37
	retlw	.57	;	38
	retlw	.57	;	39
	retlw	.58	;	40
	retlw	.58	;	41
	retlw	.58	;	42
	retlw	.58	;	43
	retlw	.59	;	44
	retlw	.59	;	45
	retlw	.59	;	46
	retlw	.59	;	47
	retlw	.59	;	48
	retlw	.60	;	49
	retlw	.60	;	50
	retlw	.60	;	51

```
retlw .60 ; 52
retlw .60 ; 53
retlw .60 ; 54
retlw .60 ; 55
retlw .61 ; 56
retlw .61 ; 57
retlw .61 ; 58
retlw .61 ; 59
retlw .61 ; 60
retlw .61 ; 61
retlw .61 ; 62
retlw .61 ; 63
retlw .61 ; 64
retlw .61 ; 65
retlw .62 ; 66
retlw .62 ; 67
retlw .62 ; 68
retlw .62 ; 69
retlw .62 ; 70
retlw .62 ; 71
retlw .62 ; 72
retlw .62 ; 73
retlw .62 ; 74
retlw .62 ; 75
retlw .62 ; 76
retlw .62 ; 77
retlw .62 ; 78
retlw .62 ; 79
retlw .62 ; 80
retlw .62 ; 81
retlw .62 ; 82
retlw .62 ; 83
retlw .62 ; 84
retlw .62 ; 85
retlw .62 ; 86
retlw .62 ; 87
retlw .63 ; 88
retlw .63 ; 89
retlw .63 ; 90
retlw .63 ; 91
retlw .63 ; 92
retlw .63 ; 93
retlw .63 ; 94
retlw .63 ; 95
retlw .63 ; 96
retlw .63 ; 97
retlw .63 ; 98
retlw .63 ; 99
retlw .63 ; 100
```

```
end
```

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Rajeswari and A. K. Raychaudhuri *Phys. Rev. B* **47**, 3036-3046 (1993).
2. K. Kumagai and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **48**, 7636–7642 (1993).
3. P. L. Maguerès et al, *Solid State Communications*, Vol **97**, No 1, 27-32 (1996).
4. D. K. Powll et al, *Solid State Communications*, Vol **104**, No 2, 95-99 (1997).
5. Kazuhisa Kobashi and Masaharu Oguni, *J. Phys. Chem. Solids* Vol **58**, No 5 695-699 (1997).
6. Hae-Young Kee and Yong Baek Kim, *Phys. Rev. B* **66**, 012505 (2002).
7. Hisako Hara and Michio Soria, *J. Phys. Chem. Solids* Vol **56**, No 2 223-232 (1995).
8. H. Ariza-Caldereon et al, *J. Vac Sci. Technol. A*, Vol. **14**, No 4, Jul/Agu (1996).
9. Y. Yamamura, et al, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol **56**, No 1 (1995).
10. E. Ortiz, F.J., et al, *Journal of Alloys and Compounds* **243** 82-84. (1996).
11. F. Castelpoggi et al, *Solid State Communications*, Vol **101**, No 8, 597-599 (1997).
12. J. F Jurado and R A Vargas, *Solid State Ionics* **109** 135-138 (1998).
13. Y. Kraftmakher, *Modulation Calorimetry and Related Techniques*. Physics Reports **356** (2002)
14. S.L. Randzio, *Recent developments in calorimetry en Ann. Rep. Prog. Chem., (The Royal Society of Chemistry)*, Sect. C, **94**, 433-504 (1998).
15. O. L. Mayorga, A. Navarro Rascon and E. Freire, *Thermochim. Acta*, **238**, 309. (1994).
16. C. Ferrari, G. Salvetti, E. Tognoni and E. Tombari, *J. Therm. Anal*, **47**, 75. (1996).
17. I.K. Moon et al, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 76, No. 17. (2000).
18. Sullivan P and Seidel G, *Phys. Rev.* **173** 679-85 (1968).
19. Vargas R A and A. J. Sánchez, *Rev. Mexicana de física* **31** 663-74 (1985).
20. J. F Jurado, E Ortiz and R A Vargas, *Sci. Technol.* **8** 1151-1155 (1997).
21. PIC 16F84A Data Sheet. Microchip Technology Incorporated (1994).
22. Linear Databook. National Semiconductor Corporation (1994).
23. Manual ECG Silvana (2002).
24. B. Nikhaily et al, *Physics Review Letter*, Vol **91**, No 8, (2003).