

GIORGIO FROSSATI

N.T. 73

CALIBRAÇÃO DE UM TERMÔMETRO DE
CARVÃO PARA O INTERVALO ENTRE $0,3^{\circ}\text{K}$ e 20°K

SBI-IFUSP



305M810T0073

Tese apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

SÃO PAULO

1969

V. 2401C

Imp. 366582

[Handwritten signature]



A meus pais e a minha espôsa.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Jr. pela preciosa e paciente orientação, que tornou possível este trabalho.

Aos Profs. Carlos José de Azevedo Quadros, Angelo Piccini, Luiz Guimarães Ferreira e Silvio Roberto de Azevedo Salinas, pelas estimulantes discussões e assistência prestada durante a elaboração da tese.

A Walter Sano e José Alberto Ochi pela dedicação no desenho dos gráficos.

A Oswald Capello, Francisco de Paula Oliveira e Paulo Balbachan cuja experiência e auxílio na parte técnica nos foi indispensável.

A Eni Fernandes de Oliveira, pela datilografia da tese.

A Yassu, minha esposa, por conseguir decifrar o manuscrito e por impedir que, em certas horas, a preguiça fôsse mais forte que a vontade de trabalhar.

Ao C.N.Pq. pelo auxílio financeiro prestado sob a forma de bolsa de aperfeiçoamento, que possibilitou a realização desta tese.

RESUMO

Nêste trabalho estudamos o comportamento de antigas resistências de rádio marca Eriç (Inglêsa) de valor nominal de 150 ohms, 2 watt, em função da temperatura, no intervalo entre $0,3^{\circ}\text{K}$ e 20°K , com o objetivo de usá-las como termômetro secundário. Propomos um método de calibração com o qual obtivemos temperaturas com uma precisão melhor que 0,6% no intervalo entre 4°K e 14°K e melhor que 0,35% abaixo de $1,2^{\circ}\text{K}$, mesmo após aquecer o termômetro repetidas vêzes até temperaturas altas (300°K). Esse método dispensa as laboriosas recalibrações com o termômetro magnético, após cada aquecimento até a temperatura ambiente.

É possível obter uma precisão melhor que 0,3% em todo o intervalo, construindo uma curva de calibração mais detalhada.

INTRODUÇÃO

Medidas cuidadosas de temperatura são frequentemente, o aspecto mais delicado de qualquer projeto de criogenia, mas a impressão que se tem é de que qualquer medida muito precisa terá que ser obtida a partir de termômetros inadequados e escalas insatisfatórias. Muito embora se esteja ainda longe de uma padronização nas aparelhagens utilizáveis abaixo de 100°K , já se dispõe, entretanto, de uma boa quantidade de trabalhos nesse campo, e via de regra é possível escolher algum tipo de termômetro que nos dê resultados aceitáveis num dado intervalo de temperatura. A escolha, dependendo da experiência, é de grande importância, pois os termômetros variam bastante de um tipo para outro, com relação às seguintes características principais:

- 1- Sensibilidade: Capacidade de detetar pequenas variações de temperatura.
- 2- Estabilidade a uma dada temperatura.
- 3- Fidelidade com relação à escala termodinâmica de temperaturas.
- 4- Reprodutibilidade: A calibração deve ser conservada, mesmo após ciclagens térmicas até a temperatura ambiente.
- 5- Simplicidade de operação.
- 6- Condução de calor.
- 7- Capacidade calorífica.
- 8- Custo.

Em nosso laboratório surgiu a necessidade de se ter um termômetro que pudesse medir temperaturas entre $0,3^{\circ}\text{K}$ e 20°K e possivelmente até temperaturas mais baixas, com relativa precisão, especialmente na região mais baixa do intervalo, com o objetivo primeiro de utilizá-lo junto com uma ponte para

medidas de susceptibilidade.

Infelizmente não conhecemos um termômetro que cubra este intervalo completamente e com boa precisão a não ser talvez, o que utiliza resistores de carvão da "Speer Carbon Co.", usando como propriedade termométrica, sua resistência elétrica, que varia com a temperatura. Esse termômetro, entretanto, à semelhança dos demais, não é muito reproduzível quando aquecido até a temperatura ambiente e resfriado em seguida, o que exige uma laboriosa recalibração. Isto, em geral, é a parte mais maçante das experiências de criogenia. Como se pode ver do que exporemos no capítulo 1, existem duas linhas de pesquisa, a curto prazo, que poderiam resolver esse problema: um estudo de semicondutores de germânio, silício etc... que constituem termômetros reproduzíveis e de grande sensibilidade quando se lhe introduzem impurezas adequadas, mas que até agora apresentaram resistências demasiado altas na região de fração de grau Kelvin. A outra mais antiga emprega o carvão de resistores de rádio, que são baratos e não exigem laboratórios especializados em semicondutores, para sua confecção. Um termômetro do primeiro tipo estava evidentemente fora de nossas cogitações já que o laboratório não está ainda aparelhado para manufaturar semicondutores. Por isso a escolha recaiu sobre o carvão. Dispúnhamos de velhos resistores de rádio fabricados pela indústria inglesa ERIE, com uma mistura de carvão e algum isolante. São fáceis de limar ou serrar em barras ou placas de tamanho e resistência elétrica desejados; pareciam um começo interessante e de fato superaram nossas expectativas, mostrando-se muito adequados como termômetros, conforme é nosso desejo mostrar neste trabalho.

Até o presente, testes de apenas três ou quatro marcas de resistores são encontrados na literatura; as propriedades de cada tipo variam bastante de acordo com o material e o processo empregados na sua manufatura. Se houvesse uma

boa estatística com relação aos produtos de diversas fábricas poder-se-ia estabelecer uma relação entre o material que constitui o resistor, o método de fabricação e suas propriedades como termômetro, chegando talvez, a um tipo mais eficiente.

CAPÍTULO I

PRINCIPAIS MÉTODOS EM USO PARA MEDIR BAIXAS TEMPERATURAS

I - 1 - Introdução

O objetivo deste primeiro capítulo é fazer uma breve revisão de como se mede uma temperatura na região criogênica com ênfase principalmente nas escalas e termômetros por nós utilizados. Um estudo mais detalhado, seria muito extenso, razão pela qual aconselhamos a leitura das referências indicadas.

I - 2 - As escalas básicas de temperatura

Para medir-se uma quantidade qualquer é necessário ter antes de tudo uma escala, em relação à qual se efetua a medida. Deve haver uma escala fundamental que é o padrão ao qual todas as escalas secundárias, que são utilizadas em medidas, devem ser referidas. Para temperatura, a escala fundamental é a Escala Termodinâmica, ou Escala Kelvin, que define como intervalos iguais de temperaturas, aqueles entre os quais uma máquina de Carnot realiza trabalhos iguais. O zero dessa escala é a temperatura (inatingível) de uma fonte fria, à qual uma máquina de Carnot não rejeitaria calor, transformando em trabalho todo o calor retirado de fonte quente. A unidade é definida atribuindo-se o número 273,16 ao ponto triplo da água, o que faz com que o intervalo entre o ponto de gelo e o ponto de vapor de água à pressão normal fique dividido em 100 unidades.

A realização prática da Escala Kelvin é extremamente difícil, o que obriga ao uso de escalas secundárias a ela referidas. Uma das mais importantes é a Escala do Termômetro de Gás por causa de seu largo intervalo de aplicabilidade (desde $1,6^{\circ}\text{K}$ até 1.000°K aproximadamente). A temperatura medida com um

tal termômetro pode ser definida de modo a coincidir com a escala Kelvin no limite em que o gás funciona como gás perfeito. Embora seja possível utilizar o termômetro de gás (a volume ou a pressão constante) para medir temperaturas numa experiência determinada, isto é entretanto uma tarefa complicadíssima. São necessárias muitas correções por se ter que usar um gás real, para dar conta do volume morto de gás entre o bulbo e o medidor de pressão, etc... Em vista dessas dificuldades, em 1927, na 7a. Conferência Internacional de Pêsos e Medidas, adotou-se a chamada "Escala Prática Internacional de Temperaturas" (IPTS). De $90,17^{\circ}\text{K}$ até $903,66^{\circ}\text{K}$ ela é construída calibrando-se a resistência elétrica de um fio de platina com um termômetro de gás em alguns pontos fixos de realização bem precisa. As temperaturas intermediárias entre os diversos pontos fixos são obtidas medindo-se a resistência com pontes especiais e convertendo-as para a escala termodinâmica por meio de fórmulas de interpolação. O termômetro de resistência de platina é de realização prática relativamente fácil, e de alta precisão e reprodutibilidade.

Para relacionar a IPTS com a escala termodinâmica foram feitas experiências que resultaram numa fórmula para as diferenças entre uma e outra escala (Ref. 1), entre $273,16^{\circ}\text{K}$ e $717,82^{\circ}\text{K}$. No ponto do oxigênio ($90,17^{\circ}\text{K}$), experiências realizadas no laboratório de Leiden (1935) e pelo N.P.L. da Inglaterra (1960) indicam a existência de diferenças da ordem de grandeza do erro relativo ao termômetro de gás (de 1 a 4 centésimos de grau).

Para realização de escalas práticas acima de 1.000°K até aproximadamente 1.500°K utiliza-se um termopar especial. Acima desta temperatura emprega-se a lei de radiação de Planck.

I - 3 - As escalas abaixo de 90°K

a) Tentativas de extensão da IPTS, abaixo de 90°K

A escala internacional só se estende até 90,19°K, ponto de ebulição do oxigênio, pois a temperaturas inferiores, as impurezas de platina produzem alterações importantes. A parte disso, não existe fórmula satisfatória que dê a variação de resistência da platina com a temperatura até o hélio líquido. Em vista desse fato, em 1939 Hoge e Brickwedde (Ref. 1) calibraram uma série de termômetros de platina utilizando um termômetro a gás na região entre 11°K e 90°K, adotando como ponto de referência a temperatura normal de ebulição do oxigênio, como sendo 90,19°K. Essa escala, chamada NBS para temperatura abaixo de 90°K, foi usada para determinar as pressões de vapor e os pontos triplos do hidrogênio normal e para-hidrogênio, por Hoge e Arnold (Ref. 3). Nessa região, é possível reproduzir a escala, calibrando qualquer termômetro conveniente para essas temperaturas. A precisão dessa escala foi estimada em $\pm 0,02$ graus, com relação à escala Kelvin.

Vários laboratórios têm tentado estender a escala IPTS até 20°K sem entretanto chegar a um acordo. Um dos trabalhos mais significativos foi efetuado por C.R.Barber (Ref.4) do National Physics Laboratory da Inglaterra. O primeiro passo foi calibrar um conjunto de termômetros a gás de Hélio de concepção avançada e estabelecer uma escala (escala NPL) de 10°K a 90°K. Em seguida calibraram termômetros do NBS, do PRMI (Instituto Físico-Técnico e Rádio-Técnico de medidas) de Moscou, e seus próprios termômetros de platina, com o termômetro a gás. Desta forma, adotando um mesmo valor para o ponto de oxigênio (90,18°K) puderam comparar as três escalas, e indiretamente a da Pennsylvania State University (PSU), que tinha também estabelecido uma es

cala, e feito comparações com a da NBS. A concordância entre os quatro laboratórios foi de $\pm 0,02^{\circ}\text{K}$ acima de 20°K . Abaixo dessa temperatura foram observadas discrepâncias maiores, de até $0,06^{\circ}\text{K}$ que sugeriram um erro na escala NBS, em torno de 12°K .

b) As escalas de pressão de vapor

Medidas práticas de temperatura, em alguns intervalos criogênicos referem-se frequentemente a escalas, de pressão de vapor de alguns líquidos. As escalas por nós utilizadas foram as do He^4 e do Hidrogênio, por isso damos um breve resumo das características de ambas. As escalas de pressão de vapor baseiam-se no fato de que a pressão exercida por um vapor saturado em equilíbrio térmico com seu líquido (ou sólido), é uma função bem definida da temperatura.

A escala do He^4 data de 1948, estabelecida por Schoenberg e H. Van Dijk (Ref. 5), e ia desde $1,0^{\circ}\text{K}$ até $5,2^{\circ}\text{K}$. Foi aperfeiçoada em 1955 e indicada em 1958 pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas, com o nome de "Escala de pressões de vapor do He^4 , de 1958". Essa escala é definida por uma tabela de pressões de vapor do He^4 , cada milésimo de grau, desde $0,5$ até $5,22^{\circ}\text{K}$ (Brickwedde, Ref.6) e apresenta um erro a 5°K da ordem de $0,002^{\circ}\text{K}$ na realização da escala, e de $0,010^{\circ}\text{K}$ em relação à escala termodinâmica (Clement, Ref. 7). Sua construção baseia-se principalmente no cálculo da relação pressão de vapor-temperatura, abaixo de $4,2^{\circ}\text{K}$, usando equações de termodinâmica estatística, e envolvendo coeficientes determinados experimentalmente a partir de calores latentes, capacidade calorífica, coeficientes viriais e de dados sobre densidades do hélio líquido (Van Dijk, Ref. 8).

Pouco abaixo de $2,2^{\circ}\text{K}$ o He^4 se torna superfluido, e nesse estado torna-se difícil medir a pressão de vapor,

não tanto por êste ser pequeno (120 microns de Hg a 1°K) mas por causa do filme de Hélio supercondutor. Êsse filme de líquido sobe pelas paredes do termômetro buscando as regiões mais quentes do mesmo. A seguir êle se condensa sôbre a superfície do líquido transportando para êste grande quantidade de calor. Desta maneira as paredes do bulbo ficam mais frias que o líquido (Ref.9). A queda de pressão devido ao refluxo do filme de hélio na tubulação do termômetro pode causar êrros de 40 - 50% nas medidas de pressão em regiões de centenas de microns, e abaixo disso o êrro pode superar 100%.

O isótopo leve do hélio, o He^3 , tem pressão de vapor bem maior nas temperaturas mais baixas (8.600 microns a 1°K) e não se verifica o aparecimento de filme superfluido, por isso, em 1950 já havia sido proposta uma tabela de pressões de vapor entre 1,0 e 3,3°K. Em 1962 uma tabela de pressões de vapor de He^3 que vai de 0,25°K até 3,325°K foi aprovada e recomendada pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas. As equações que de finem essa escala, e uma tabela de pressões de vapor calculadas, com intervalos de 0,001°K, entre 0,2°K e 3,325°K foram publicadas por Sherman et Al. (Ref.10). A concordância entre as temperaturas da escala do He^3 e do He^4 está dentro de 0,004°K abaixo de 2°K (Ref.11). A escala do He^3 tem uma incerteza estimada de 0,003°K a 1°K em relação à temperatura termodinâmica. Em nosso laboratório não tem sido usada essa tabela em vista do alto preço do He^3 e conseqüentemente, da pouca quantidade de que dispomos.

Com relação ao hidrogênio, seu uso é um pouco dificultado pelo fenômeno da conversão orto-para: o hidrogênio no estado orto possui spins paralelos enquanto que no estado para os spins são antiparalelos. O estado para tem energia menor que o estado orto o que faz com que o para-hidrogênio seja a for

ma mais estável a baixas temperaturas. Na falta de um catalizador, a conversão orto-para é muito lenta (Brickwedde, Ref.12), o que permite liquefazer hidrogênio e conservar a razão dos pesos estatísticos orto-para de 3 : 1 que existe à temperatura ambiente. Nessa proporção o hidrogênio é conhecido como "normal". Para as primeiras poucas horas a concentração orto cai aproximadamente 0,6% por hora. Se as medidas devem prolongar-se por várias horas e se a precisão necessária fôr maior que 0,1% deve-se colocar uma pequena quantidade de catalizador (hidróxido férrico, óxido de neodímio, anidrido crômico etc...) para que a conversão se faça rapidamente. É sempre melhor trabalhar com para-hidrogênio já que é estável e tem sua pressão de vapor bem conhecida.

O NBS publicou em 1955 uma tabela de pressões de vapor chamado e-H₂ que é hidrogênio em equilíbrio no seu ponto de ebulição (20,27°K p/ e-H₂ e 20,39°K p/ H₂ normal), contendo 99,79% para-H e 0,21% orto-H (Ref. 3). Wolley, Scott e Brickwedde (Ref. 14) apresentam uma tabela equivalente para o H₂ normal. Essas tabelas se estendem de 14°K a 21°K e têm um erro estimado em 0,01°K em todo intervalo com relação à escala Kelvin.

O termômetro para medir pressão de vapor consta essencialmente de um bulbo cheio de gás que pode ser condensado na região de temperaturas que interessa; e que está ligado por meio de um tubo de alguns milímetros de diâmetro a um manômetro de mercúrio, óleo ou outro líquido conveniente, A altura da coluna é lida geralmente com um catetômetro de precisão. As principais vantagens desse termômetro são a de não necessitar da maioria das correções necessárias ao termômetro a gás e de ser extremamente sensível a variações de temperatura.

A expressão da sensibilidade é dada a partir da equação de Clausius-Clapeyron por:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{H_{vap}}{T(v_v - v_l)} \quad (1)$$

onde H_{vap} = calor de vaporização

v_v = volume específico do vapor saturado

v_l = volume específico do líquido saturado

A tabela abaixo nos dá a sensibilidade de alguns termômetros de pressão de vapor, às pressões de 50mmHg e 760 mmHg.

| Material | T ^o K(P = 50mm) | dP/dT (mmHg/grau) | T ^o K(P=760mmHg) | dP/dT (mmHg/grau) |
|--------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| Dióxido de carbono | 166,3 | 5 | 194,6 | 62 |
| Oxigênio | 70,4 | 10 | 90,19 | 80 |
| Hidrogênio | 14,0 | 34 | 20,4 | 223 |
| Hélio | 2,3 | 110 | 4,2 | 720 |

Como se vê, a sensibilidade é muito grande principalmente para os líquidos de ponto de ebulição mais baixo. Para o caso do hélio próximo ao seu ponto de ebulição à pressão atmosférica, temos uma sensibilidade de 710 mmHg por grau; com cuidado razoável podemos medir pressões até 0,1 mm, o que nos permite ler variações de aproximadamente 10^{-4} graus. Usando um manômetro diferencial a óleo, e um bom catetômetro pode-se medir até 10^{-5} , entretanto para diferenças de temperatura tão pequenas são necessárias correções devido à expansão da coluna de mercúrio e da escala, com a temperatura, correções devido à depressão do menisco, e redução à aceleração padrão. Todas essas correções são também necessárias nas medidas muito precisas usando o termômetro a gás de volume constante. Uma correção que às vezes é necessária é aquela devido à pressão da coluna líquida que se encontra sobre a amostra (correção hidrostática).

A principal limitação, como se pode ver da tabela acima, é a de que há certos intervalos de temperatura inacessíveis pois não existe material cuja pressão de vapor seja utilizável nos mesmos.

c) As Escalas Magnéticas

Abaixo de $0,3^{\circ}\text{K}$ as escalas de temperatura são realizadas por intermédio da susceptibilidade de certos sais para-magnéticos. Nessas regiões, para fabricar as temperaturas usa-se a desmagnetização adiabática desses sais e é possível às vêzes usar um único sal para servir de refrigerante e de termômetro. Para certos sais paramagnéticos a susceptibilidade magnética χ varia com a temperatura segundo a expressão:

$$\chi = \frac{c}{T - \theta} + \alpha \quad (2)$$

onde c é a constante de Curie; θ é uma constante, positiva ou negativa provinda dos efeitos cooperativos entre íons magnéticos. O termo α inclui o diamagnetismo de todos os íons e moléculas que compõem o cristal e também qualquer paramagnetismo independente da temperatura, como por exemplo o paramagnetismo de Van Vleck (Ref. 15).

A susceptibilidade magnética é usada como propriedade termométrica da seguinte maneira: mede-se a susceptilidade do sal por meio de uma ponte de mútua indutância (Ref. 16) em temperaturas de Hélio líquido, conhecidas através da presção de vapor. Quando $\theta \ll T$, a equação (2) é uma reta em $1/T$. Desde que isso seja verdade pode-se determinar α e C e extrapolar (2) para temperaturas mais baixas. As temperaturas assim obtidas são chamadas temperaturas magnéticas e são indicadas com T^* , por não serem exatamente iguais às temperaturas termodinâmicas. Isso

se deve ao fato de que a influência de θ se torna cada vez maior, à medida que a temperatura decresce. Como as diferenças $T - T^*$ aumentam, é necessário calibrar o termômetro usando os conceitos de termodinâmica.

Para a calibração faz-se primeiro uma magnetização isotérmica do sal paramagnético, até um campo H (no gráfico da figura 1 corresponde a ir de 1 para 2 a uma temperatura da ordem de 2 a 3°K, bem determinada por meio de um termômetro de pressão de hélio.

A entropia de um sal paramagnético pode ser obtida através da expressão de Brillouin para o momento magnético do sal, desprezando-se a entropia da rede (Ref.17) e é dada por:

$$S = R \ln \frac{\sinh \left[(2J + 1) \xi \right]}{\sinh \xi} - R \xi B (\xi) \quad (3)$$

onde $B (\xi)$ é a função de Brillouin dada por

$$B (\xi) = (2J + 1) \coth \left[(2J + 1) \coth (2J + 1) \xi \right] - \coth (\xi) \quad (4)$$

$$\text{com } \xi = \frac{g\mu_B H}{2kT}$$

Essa função se encontra tabelada nos principais livros de termodinâmica estatística (Ref. 17).

Para o caso de campos fracos e temperaturas relativamente altas ($g\mu_B H \ll kT$)

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\sinh \left[(2J + 1) \xi \right]}{\sinh \xi} = 2J + 1 \dots$$

$$S_J = R \ln (2J + 1) \quad (5)$$

A variação da entropia entre os estados (1) e (2) da fig.1, fica então expressa por:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{\sinh (2J + 1)\xi_2}{(2J + 1) \sinh \xi_2} - R\xi_2 B(\xi_2) \quad (6)$$

O segundo passo na calibração é o da remoção do campo magnético de forma reversível e adiabática. Dessa maneira passa-se isentrôpicamente do ponto (2) ao ponto (3) da fig. 1 com $S_3 = S_2$.

Medindo-se χ calcula-se T^* no ponto (3) para o qual se conhece a entropia. Fazendo uma série de desmagnetizações adiabáticas a partir de diferentes valores de H , pode-se obter um gráfico de S contra T^* e calcular

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T^*} \right)_{H=0} \quad (7)$$

Após cada desmagnetização adiabática adiciona-se uma quantidade conhecida de calor ao sal, por meio de uma fonte de raios X ou por meio de uma bobina de indução, mantendo $H = 0$.

Mede-se a mudança $T_4^* - T_3^*$ (ver fig.1), devido à variação da energia interna do sal obtendo

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T^*} \right)_{H=0} \quad (8)$$

Para uma substância paramagnética, a 1a. e 2a. leis de termodinâmica nos dão

$$T ds = dQ - H dM \quad (9)$$

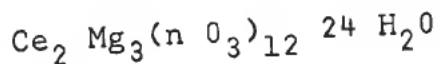
e se $H = 0$

$$T ds = dQ$$

ou

$$T = \left(\frac{\partial Q}{\partial S} \right)_{H=0} = \frac{(\partial Q / \partial T^*)_{H=0}}{(\partial S / \partial T^*)_{H=0}} \quad (10)$$

Obtem-se assim a temperatura termodinâmica a partir da temperatura magnética através das quantidades (7) e (8) conhecidas. Com isso pode-se fazer uma tabela para cada sal para magnético. Dos sais estudados, o que mais segue a lei de Curie (e desprezível na equação 2) é o nitrato de Cério-Magnésio (NCM),



para a qual ela vale até $0,006^\circ K$ com uma aproximação de 1%. Isto faz com que ele seja o termômetro mais usado nessa faixa de temperaturas, muito embora requeira aparelhos bastante sensíveis devido à sua pequena susceptibilidade, já que $c \sim 10^{-3}$ emu/cm³. O alumem de ferro-amonia, o alumem de cromo-metilamina e o sulfato de manganês-amonia seguem a lei de Curie até $0,27^\circ K$ dentro de 1%.

O termômetro magnético (Ref.16) apresenta uma série de dificuldades dentre as quais queremos ressaltar as mais importantes: O volume do sal em geral é grande, de ordem de 1 cm³ e a temperatura deve ser uniforme em todo ele, por isso sempre que possível devem-se usar monocristais para manter a maior difusibilidade térmica possível. Para experiências de medida de calorimetria seria conveniente que o calor específico do sal termométrico fôsse desprezível o que de um modo geral não é verdade, muito embora o NCM tenha um calor específico extremamente baixo, com $\frac{C_V}{R} = 6 \times 10^{-5}$ graus². A forma da amostra acarreta uma correção que nem sempre é possível fazer. As calibrações, em geral, são feitas para amostras esféricas. Outra dificuldade sur

ge quando se trabalha com sais de susceptibilidade baixa (como o NCM), em regiões de He líquido; muitos dos materiais empregados na construção do criostato possuem susceptibilidades que dependem da temperatura, comparáveis com a do sal empregado, incluindo alpaca, latão, aço inoxidável não magnético, adesivos, resinas, vernizes, etc... (Ref. 18 e 19). Esse inconveniente pode ser contornado, desde que os materiais em questão não sejam muito magnéticos, medindo-se a mútua indutância em cada temperatura, respectivamente com amostra e sem amostra e utilizando a diferença. Quaisquer materiais supercondutores, especialmente anéis de solda de baixo ponto de fusão devem ser evitados se suas temperaturas de transição estiverem próximas do intervalo de temperaturas da experiência.

Nas referências 18 e 19 encontramos tabuladas as propriedades medidas, de vários sais empregados em termometria e refrigeração.

I - 4 - Termômetros de Resistência

A resistividade de metais e semi condutores varia com a temperatura e essa propriedade dá lugar a construção de termômetros relativamente simples e práticos, que são os termômetros de resistência elétrica. São certamente os instrumentos mais importantes para medidas a baixa temperatura, pois, dependendo do material empregado chega-se facilmente a medir temperaturas da ordem de 1°K, certamente até 0,3°K (Ref. 22 a 27), usando resistências de carvão, e com muita probabilidade até temperaturas da ordem de centésimos de grau, conforme pretendemos também mostrar neste trabalho.

Os termômetros metálicos com seu maior expoente, o termômetro de platina, não podem ser eficazmente usados

abaixo de $10 - 20^{\circ}\text{K}$ pois sua resistividade cai rapidamente a zero. Como estamos interessados principalmente em temperaturas abaixo de 20°K , nós os deixaremos de lado, preocupando-nos apenas com os termômetros semi-condutores.

TERMÔMETROS SEMICONDUTORES

A resistividade elétrica dos semicondutores em temperaturas suficientemente altas para que os efeitos das impurezas possam ser desprezados, varia exponencialmente com o inverso da temperatura (condução intrínseca). Já a temperaturas muito baixas, a condução elétrica se deve às impurezas que fornecem elétrons (doadores) ou que aceitam elétrons (aceitadores). Nesta região a resistividade se torna de novo mais ou menos proporcional à exponencial do inverso da temperatura. Os semicondutores agem, portanto, de maneira contrária à dos metais já que sua sensibilidade aumenta à medida que a temperatura decresce. Seu comportamento os torna, portanto, candidatos naturais a termômetros de baixa temperatura especialmente abaixo de $10^{\circ}-20^{\circ}\text{K}$. O rápido crescimento de resistência, entretanto, põe uma limitação na temperatura que se pode atingir (da ordem de $1-2^{\circ}\text{K}$ para a maioria dos semicondutores).

Dentre os semicondutores investigados até agora, os que mais se prestam são os de germânio e os que utilizam compostos de carvão.

TERMÔMETROS DE CARVÃO

Os termômetros de carvão começaram a ser empregados em 1936 com Giaque (Ref.28) que utilizou fitas de papel sobre os quais pintava camadas de tinta nanquim ou "aquadag".

Embora fossem bastante sensíveis e, devido à grande superfície, permitissem bom contato térmico, eram muito instáveis, acusando baixa reprodutividade.

Atualmente faz-se largo emprêgo de resistência de rádio, devido principalmente aos trabalhos de Clement e Quinnell (Ref.22). Eles mediram as características de resistores da fábrica Allen-Bradley desenvolvendo uma equação semi empírica que representa o comportamento $R \times T$ entre 2°K e 20°K , dos resistores de 1W, (10 ohms até 270 ohms Valor nominal), dada por

$$\log R + K/\log R = A + B/T \quad (11)$$

o que representa as temperaturas naquêle intervalo, com um erro máximo de aproximadamente 0,5%. O intervalo foi depois estendido até $0,3^{\circ}\text{K}$ empregando resistores de 10 ohms e 2,7 ohms.

A reprodutividade com ciclagem entre $4,2^{\circ}\text{K}$ e 300°K foi estabelecida por Clement como sendo inferior a 0,1%. Essa reprodutibilidade foi confirmada em 1959 por Plumb e Edlow (Ref.23), os quais notaram porém que, estabelecidas condições ideais de equilíbrio de um banho de hélio líquido a $4,2^{\circ}\text{K}$ os resistores testados quer imersos diretamente no banho, quer encapsulados levavam 3 a 4 semanas para atingir equilíbrio, sofrendo uma variação de 3 a 3,5 milésimos de grau. Resultado similar foi apresentado por Lindenfeld (Ref.24). Outras informações a respeito de reprodutibilidade dos resistores Allen Bradley, podem ser encontrados nas Ref. 25, 26 e 27.

As propriedades citadas valem apenas para essa marca de resistores. As diferentes misturas e métodos empregados para sua construção pelas diversas fábricas, fazem com que as características termométricas variem muito de um produto para outro.

É importante que o aquecimento devido ao efeito Joule seja desprezível, para que a temperatura do resistor não supere a do banho. Experiências efetuadas por Clement e Quin^unel (Ref.22) e Berman (1952) (Ref.29) mostram que a potência dissipada para os resistores Allen Bradley, não deve superar 0,004w a 4,2°K para que a variação de temperatura devido ao efeito Joule não supere 0,0001°K.

Com aplicação de um campo magnético de 45000 gauss, um resistor Allen Bradley de 120 ohms sofreu um acréscimo de 2,3% na resistência. Parece que sua resistência, a uma temperatura fixa cresce linearmente com H^2 até 50 Kilogauss.

A maior limitação dessa marca de resistor é o valor excessivamente grande de R à temperatura da ordem de fração de grau, já que partindo de 2 ohms a 290°K chega-se a $\sim 2 \times 10^6$ ohms a 0,3°K. Abaixo dessa temperatura a medida precisa de R se torna praticamente impossível devido ao seu rápido crescimento.

Em 1957 Nicol e Soller (Ref.29) experimentaram resistores da Speer Carbon Co. (Pennsylvania) do tipo "Aerovox" agora não mais fabricados, e do tipo "Speer" de fabricação recente, obtendo para ambos resistências muito menores, tornando os portanto, utilizáveis abaixo de 1°K. Para comparação damos uma tabela de valores de R x T para os três tipos citados, tirados da Ref. 30.

| Resist. | | | | | | |
|------------------|---|-------|-------|---------------------|-------------------|--------|
| Nominal | | 4,2°K | 1,0°K | 0,5°K | 0,3°K | |
| AEROVOX | { | 390 | 740 | 1.480 | 2.410 | 5.200 |
| | | 470 | 880 | 1.840 | 3.300 | 6.300 |
| | | 1.200 | 2.260 | 4.500 | 8.170 | 15.700 |
| SPEER | { | 100 | 165 | 272 | 430 | 670 |
| | | 200 | 366 | 676 | 1.160 | 2.040 |
| ALLEN BRADLEY | → | 47 | 1.000 | 5,6x10 ⁵ | 7x10 ⁹ | - |

Termômetros de germânio e outros semicondutores

As limitações apresentadas pelos termô -
de carvão, especialmente a necessidade constante de recalibração,
quando se desejam grandes precisões, estimularam as pesquisas vi
sando o emprêgo de monocristais de germânio com impurezas de ar
sênico ou índio. Sua sensibilidade é comparável à dos resistores
Allen Bradley e sua reprodutibilidade é muito grande, no limite
dos testes, desde que certas precauções sejam tomadas para elimi
nar tensões, resistências de contato e contaminações da superfí
cie.

Kunzler, Goballe e Hull (Ref.31) usavam pon
tes de tipo Kelvin, de quatro terminais, para minimizar o efeito
da resistência de contato. Conseguem-se assim, praticamente, eli
minar o efeito dessa resistência, que entretanto, deve ser sufi
cientemente pequena para evitar aquecimento nos pontos de conta
to dos terminais de corrente. Costuma-se encapsular o germânio
para evitar contaminações e proporcionar resistência mecânica. Pa
ra maior precisão usa-se um potenciômetro para comparar as que
das de tensão no termômetro e numa resistência padrão em série

com êle. O efeito de forças eletromotrizes térmicas é eliminado tomando-se leituras com a corrente nos dois sentidos e fazendo-se a média. Se a máxima precisão não fôr necessária pode-se utilizar um termômetro de dois terminais e uma ponte de Wheatstone. Plumb e Edlow (Ref.23) obtiveram uma reprodutividade dentro de 3×10^{-4} °K após várias ciclagens da temperatura ambiente até 4,2°K.

Usando um campo de 16.000 gauss a variação a parente na temperatura dos termômetros de germânio, a 4,2°K está mais ou menos entre 0,03°K (Texas instruments) e 0,15 (Bell Telephone) (Ref.32), sendo portanto maior que a dos termômetros de carvão Allen Bradley que tem uma variação correspondente de 0,002°K. Recentemente, a Minneapolis-Honeywell Regulator Co. lançou um termômetro de germânio (Honeywell, série II) projetado para o intervalo de 1°K a 100°K cuja precisão é de $\pm 0,1$ °K em todo o intervalo, e cuja reprodutibilidade é de 0,010°K entre 15°K e 100°K e menos de 0,005°K entre 15°K e 1°K. Sua derivada $\frac{dR}{dT}$ é de 10000 ohms/°K a 1,5°K, 400 ohms/°K a 4,2°K e 40 ohms/°K a 10°K. O tempo de resposta é de 0,1 segundos para o tipo encapsulado, e de 0,01 segundos para o tipo não encapsulado. Dentre os poucos inconvenientes está o fato de que só é possível fabricar êsses termômetros em laboratórios especializados, inconveniente que está desaparecendo, em parte, à medida em que já existem indústrias produzindo-os comercialmente. Outra dificuldade é a de que sua resistência varia muito depressa com a temperatura, de modo semelhante à dos resistores Allen Bradley.

Tudo indica, entretanto, que deve ser possível encontrar um certo grau de impureza ou mesmo outro semicondutor cujo intervalo útil seja abaixo de 1°K. Com isto bastaria empregar dois ou mais termômetros para se cobrir um intervalo qualquer. Outra objeção, que não cremos seja prôpriamente um inconveniente

niente, é a falta de uma expressão matemática que dê a temperatura em função de resistência; não nos parece um grande inconveniente já que, dada a sua grande reprodutibilidade, basta um gráfico de $R \times T$ feito com o auxílio de um termômetro de pressão de vapor ou de um termômetro magnético, para se determinar qualquer temperatura por interpolação gráfica com precisão provavelmente maior que a dada por uma fórmula matemática aproximada com a fórmula (11).

Em vista do que dissemos parece que se os termômetros semicondutores puderem ser comprados, já calibrados, deverão tornar-se termômetros padrão, secundários, dispensando o pesquisador de ter que usar os incômodos termômetros a gás, pressão de vapor ou magnéticos, cada vez que for fazer uma experiência.

CAPÍTULO II

O NOSSO TERMÔMETRO

II - 1 - Introdução

Conforme dissemos na introdução dêste trabalho, e pelo que se pode deduzir do cap.1, a necessidade de um termômetro capaz de indicar temperaturas entre 4° e 14°K , com a possibilidade de chegar até $0,3^{\circ}\text{K}$ (e eventualmente até $0,01^{\circ}\text{K}$) fez com que a escôlha recaísse sôbre o termômetro de resistência de carvão. A necessidade imediata dêsse termômetro prendia-se às medidas de susceptibilidade magnética de sais paramagnéticos que o Dr. Nei Fernandes de Oliveira Jr. estava realizando para obtenção de sua tese de Livre Docência. O criostato no qual êle realizava suas medidas foi contemporaneamente usado para as calibrações do termômetro de carvão, o que facilitou muito o nosso trabalho.

II - 2 - Construção do resistor do termômetro

Para a montagem experimental desejada, era necessário um resistor que não contivesse chumbo ou estanho (em geral usados nos contactos de resistências de rádio), para não interferir com as medidas de susceptibilidade magnética, uma vez que êstes metais se tornam supercondutores em temperaturas de He. A solução era desmontar o resistor, e utilizar apenas o carvão, com novos terminais confeccionados especialmente. Como os carvões de resistências encapsuladas (como as Allen Bradley, Speer, etc...) são frágeis quando manuseados sem a proteção da cápsula além de serem raros em nosso laboratório, resolvem-se experimentar o carvão das antigas resistências de rádio (marca ERIE, da

Inglaterra) que são bastante resistentes. Embora estejam em desuso, a mais de 15 anos possuímos muitos deles como sucata. Depois de alguns testes preliminares em que medimos a variação de alguns resistores até as temperaturas do N_2 e do He^4 escolhemos, por ter características interessantes, baixa resistência elétrica a baixas temperaturas, etc... o de 150 ohms com dimensões externas de 1/4" de diâmetro por 1" de comprimento. Não podemos descobrir com certeza a dissipação, mas é possível que seja de 2 watt. Esses resistores seguem o antigo código "corpo, cabeça e pinta", onde o valor da resistência é dado pelo número correspondente à cor do corpo, seguido do valor correspondente à cor de uma das extremidades e de tantos zeros quantos indicados pela cor da pinta. Um resistor da ERIE, de 100 ohms 1/2 watt "Ceramicon" foi usado por Howling, Darrell e Mendoza em 1954 (Ref,38) visando sua utilização com o termômetro padrão abaixo de $1^\circ K$ (até $0,05^\circ K$) em lugar do termômetro magnético. Não sabemos se se trata do mesmo tipo de resistor empregado por nós, entretanto a curva $R \times T$ por eles obtida é praticamente igual à nossa entre 1,2 e $0,3^\circ K$. Uma dificuldade encontrada por eles foi o longo tempo de equilíbrio térmico entre o sal e o termômetro abaixo de $0,1^\circ K$ (14 minutos a $0,05^\circ K$), que segundo os autores deve poder ser melhorado.

Para facilitar o contato térmico e a estabilização da temperatura dentro do resistor, o nosso original foi cortado em fatias finas, de 1mm de espessura com a serra circular de diamante e em seguida as fatias foram reduzidas na sua largura até cerca de 3mm por meio de lixa e de uma lima fina. O comprimento usado foi de 20mm e a resistência à temperatura ambiente da ordem de 1300 ohms. Os terminais do resistor foram confeccionados enrolando numa das extremidades um fio duplo de manganina (de 30 ohms/pé) e na outra um fio simples do mesmo material. As espiras foram em seguida cobertas com tinta prata "sil

ver micropaint.SC 13" da "Micro-circuits Co." Ohio. O terminal triplo permite eliminar o efeito da resistência dos fios que poderia prejudicar as medidas já que a resistência do manganina varia, embora pouco com a temperatura.

O resistor foi em seguida encaixado numa fenda praticada na parede de um tubo de Araldite (AT-1 CIBA), colado com verniz (G.E.7031), que por sua vez foi introduzido no criostato (Ref.34) para a calibração..

II - 3 - A aparelhagem para medidas da resistência

Para medir o valor da resistência foi usada uma ponte de Wheatstone descrita em detalhes na Ref.34, constituída de uma resistência variável de 100 K ohms da Electro Scientific Instruments com variações de até 0,1 ohms e de duas resistências fixas padrão de 10 K ohms, fabricadas pela General Radio Co., além de um condensador variável que serve para compensar a capacitância entre os fios de ligação. A alimentação da ponte é feita através de um amplificador tipo "lock-in" da Princeton Applied Research Co. modelo HR-8 fornecendo uma frequência de 155 Hz que detecta e amplifica o sinal erro. O sinal de referência do "lock-in" passa ainda por um atenuador antes de entrar na ponte. Com êsse atenuador, introduzimos um sinal de 0,01V e que nos dá uma queda na resistência (a 2°K) de aproximadamente $1,6 \times 10^{-3}V$ e portanto uma dissipação da ordem de 10^{-9} Watt. O desequilíbrio da ponte é impresso por um registrador tipo "graphirack" ajustado de forma a que a variação de 0,1 ohm corresponda a um deslocamento horizontal da pena, de cerca de 1 cm (Ref. 34 fig.6). O ruído médio foi da ordem de 0,03 ohm, para resistências da ordem de 2 Kohm, permitindo que o valor da resistência fôsse conhecido com precisão melhor que 0,05 ohm.(Ref.34)

II - 4 - O criostato

O criostato no qual efetuamos a calibração, consta essencialmente de três Dewars concêntricos : no maior coloca-se o nitrogênio líquido; no intermediário coloca-se He⁴ líquido e dentro d'ele estão as bobinas de mútua indutância, para o termômetro magnético e para as medidas de susceptibilidade magnética da Ref. 34; no dewar menor de Pyrex liquefazem-se He³, He⁴ ou Hidrogênio em cujos banhos estão mergulhados o resistor e o sal termométrico. Um circuito de vácuo e um aquecedor enrolado em volta do termômetro permitem obter qualquer temperatura entre 0,3° e 20°K. Um manômetro de mercúrio e outro de óleo cujas alturas são medidas por meio de um catetômetro de precisão (0,02mm) nos fornecem as pressões de vapor do He⁴ e do H₂, e um manômetro de óleo de tubo inclinado nos permite verificar com maior cuidado a constância da pressão de vapor do banho e portanto, da temperatura, durante a tomada de dados.

A construção e descrição detalhada do criostato e da aparelhagem necessária para se obter essas temperaturas, bem como o método empregado fazem parte da tese de livre docência do Dr. Nei Fernandes de Oliveira Jr. (Ref. 34).

CAPÍTULO III

MÉTODOS EMPREGADOS NA CALIBRAÇÃO

III - 1 - Introdução

Para calibrar a resistência tivemos que escolher métodos diferentes dependendo do intervalo, conforme foi dito no Capítulo I. De 14° a 20°K e de $1,4^{\circ}$ a $4,2^{\circ}\text{K}$ a calibração é bastante rápida exigindo apenas a leitura das pressões de vapor, respectivamente do H_2 e do He^4 . Já entre 4° e 14°K e abaixo de $1,4^{\circ}\text{K}$ é necessário empregar o termômetro magnético usando respectivamente o MAS (Sulfato de manganês e amônia) e o NCM (Nitrate de Cério-Magnésio). Examinaremos cada intervalo separadamente, procurando avaliar seus respectivos erros.

III - 2 - O intervalo entre 20°K e 14°K

As temperaturas entre 20°K e 14°K são obtidas admitindo H_2 sob pressão no dewar interno, que contém o resistor. Devido ao resfriamento produzido pelo banho de He^4 externo, o H_2 se liquefaz. Admite-se uma quantidade de gás tal que se obtenha aproximadamente 3 cm^3 de líquido. Controla-se a pressão do vapor através de uma válvula ligada a um sistema de vácuo e do manômetro de mercúrio, obtendo-se qualquer temperatura no intervalo desejado. A leitura da pressão foi feita com um catetômetro cuja precisão é de $0,03\text{mm}$ e as temperaturas foram obtidas a partir das tabelas das Refs. 14 ou 30, utilizando-se tanto as temperaturas do hidrogênio normal como as do hidrogênio em equilíbrio. Uma comparação com os resultados obtidos do MAS mostram que as temperaturas referentes ao n- H_2 são as melhores, o que já

era esperado, visto que a tomada de dados dura aproximadamente duas horas. (Ref.34, pg.25).

Vejamos quais os erros esperados usando este método:

a) Erro devido à concentração orto-para

Façamos um raciocínio grosseiro, do seguinte tipo: A diferença entre o ponto de ebulição a pressão normal do n-H₂ e e-H₂ é de -0,118°K (Ref.4, pg.386) correspondendo a uma variação na concentração orto, de 75%, no n-H₂, até 0,2% no e-H₂. Sabendo-se que esta porcentagem diminui de 0,6% em cada hora (Ref. 4), durante as primeiras horas, e que a tomada de dados dura mais ou menos duas horas, começando a medir temperaturas perto de 20°K, chegaríamos, no fim da experiência, com uma concentração orto diminuída de 1,2% o que corresponderia a uma variação na temperatura, inferior a -0,002°K para temperaturas no entorno de 14°K.

b) Erro devido à diferença entre o g normal e o g de São Paulo

A correção na leitura da coluna devido a essa diferença é dada por

$$\Delta h = \frac{g_{sp} - 980,665}{980,665} h \approx -0,002h \quad (12)$$

o que dá, para h = 700 mm, -1,4mm e para a temperatura, uma variação de -0,006°K. Para h = 70mm h = -0,14mm ou -0,003°K

c) Erro causado por diferenças entre a temperatura para a qual foi feita a tabela (20°K) e aquela em que foi medida a pressão, no laboratório.

Admitindo um máximo de + 5°K de variação em relação à temperatura base, de 20°K, e lembrando que a escala do

catetômetro é de vidro, teremos, para a coluna de mercúrio, (Ref. 35)

$$\Delta h = \pm 0,000172 \times 5 \times h$$

que para $h = 700\text{mm}$ corresponde a $\Delta h \approx 0,6\text{mm}$ ou $\pm 0,003^\circ\text{K}$, decrescendo proporcionalmente com a coluna.

d) Inhomogeneidades na temperatura do banho

Como as medidas de pressão foram feitas sempre em conjunto com as de susceptibilidade de algum sal (além das de resistências) e para isso a amostra era constantemente levantada e abaixada, podemos ter razoável certeza de que o banho, devido à agitação foi uniformizado, levando em conta principalmente o pequeno volume de líquido (1 a 3 cm^3).

e) Pressão na parte evacuada do manômetro

Num dos ramos do manômetro foi feito em vácuo da ordem de $0,08 \pm 0,02 \text{ mmHg}$, e essa pressão foi somada a todas as medidas, tanto em H_2 como em He^4 . (A pressão de $0,08\text{mmHg}$ foi medida com um termopar Veeco)

f) Outros erros vem da própria leitura da coluna do mercúrio

A precisão do catetômetro foi estabelecida em $0,03\text{mm}$ após uma série de medidas de uma mesma coluna feitas de tal forma que entre cada uma o catetômetro fôsse completamente reajustado, isto leva a um erro inferior a $0,001^\circ\text{K}$ em todo o intervalo.

Feitas essas considerações podemos admitir que o erro na temperatura em relação à escala Kelvin, entre 14°K e 20°K , medindo a pressão de vapor do hidrogênio sem levar em con

ta as correções a, b, c, f, não supera $0,02^{\circ}\text{K}$, isto, levando em conta que o erro da escala usada é da ordem de $0,01^{\circ}\text{K}$ (Ref.2 pg. 388)

III - 3 - 0 intervalo entre $1,4^{\circ}$ e $4,2^{\circ}\text{K}$

Nêsse intervalo as temperaturas são obtidas liquefazendo-se o He^4 em vez de H_2 . As pressões são medidas com o mesmo catetômetro usado para o H_2 só que devido a medirmos pressões de até 2mmHg , empregamos também um manômetro de óleo para pressões inferiores a $3 - 4\text{cmHg}$. Tendo-as pressões, as temperaturas são obtidas a partir da escala T-58 (Ref. 6). Os erros são devidos aos mesmos motivos do ítem anterior com exceção do problema do hidrogênio normal e em equilíbrio, que aqui não existe.

A correção devido à diferença entre o g normal e o g de São Paulo nos dá, para $4,13^{\circ}\text{K}$, $-0,002^{\circ}\text{K}$, para $2,5^{\circ}\text{K}$ $-0,001^{\circ}\text{K}$, e para $1,6^{\circ}\text{K}$, $-0,0005^{\circ}\text{K}$.

A tabela T-58 foi obtida para 0°C . A correção para 20°C dá um erro inferior a $-0,002^{\circ}\text{K}$ em todo o intervalo.

A incerteza na leitura é de $0,03\text{mm}$; para uma coluna de 700mm temos um erro menor que $\pm 0,0001^{\circ}\text{K}$ (a 4°K), e a $2,2^{\circ}\text{K}$ (40mm de coluna de mercúrio) temos também um erro da mesma ordem de grandeza.

Na região abaixo de $2,2^{\circ}\text{K}$, até $1,4^{\circ}\text{K}$ e uso do manômetro de óleo nos permite ampliar a coluna cêrca de 14 vezes, e embora as correções devido à dilatação térmica etc..., sejam maiores, o erro para as correspondentes pressões de mercúrio acaba sendo menor.

Outra correção que às vêzes é feita deve-se à pressão exercida pela coluna líquida no ponto cuja temperatura vai ser determinada; é dada por:

$$\Delta h = \frac{\rho_{\text{He}}}{\rho_{\text{Hg}}} h_{\text{He}} \quad (13)$$

onde h_{He} é a altura da coluna líquida e ρ_{He} e ρ_{Hg} são as densidades do hélio líquido e do mercúrio a cada temperatura. Para uma ordem de grandeza, a razão das densidades sendo mais ou menos 0,01 (Ref. 30) e a coluna máxima calculada em 3 cm o erro, desprezando essa correção não supera $0,00045^{\circ}\text{K}$ e $0,00015^{\circ}\text{K}$ a $1,4^{\circ}\text{K}$.

Levando em conta que a tabela T-58 apresenta erro máximo de $\pm 0,002^{\circ}\text{K}$ em relação à escala Kelvin (Ref. 6, pg. 3) em todo o intervalo, o erro total em relação à escala Kelvin será, no máximo, da ordem de $0,003^{\circ}\text{K}$ a $1,4^{\circ}\text{K}$ e $0,005^{\circ}\text{K}$ a $4,2^{\circ}\text{K}$.

III - 4 - 0 intervalo entre $1,3^{\circ}\text{K}$ e $0,3^{\circ}\text{K}$

Nesse intervalo a calibração da resistência foi feita com um termômetro magnético de nitrato de Cério-Magnésio (NCM) utilizando o método descrito anteriormente. Medimos a mútua indutância do NCM e os correspondentes valores da resistência, primeiro no hélio líquido, em cujo intervalo a temperatura é obtida por meio da pressão de vapor, e em seguida, no He^3 líquido, até $0,3^{\circ}\text{K}$.

Fazendo um gráfico da mútua indutância N contra T^{-1} entre 1,4 e 4,2, obtemos, já que vale a lei de Curie até $0,006^{\circ}\text{K}$ (Ref. 2 pg. 383), uma reta dada por

$$N = \frac{A}{T} + B \quad (14)$$

onde A e B são determinadas pelo método dos desvios quadráticos mínimos. Uma extrapolação nos dá as temperaturas inferiores. De acordo com Daniels e Robinson (Ref. 36) a lei de Curie para o NCM reproduz as temperaturas termodinâmicas com uma precisão melhor que $\pm 0,001^{\circ}\text{K}$ até $0,006^{\circ}\text{K}$.

Para compensar o erro na mútua indutância devido à presença de materiais magnéticos no criostato, cada medida foi feita, primeiro medindo-se a susceptibilidade N_c do NCM e em seguida, N_s , que é a susceptibilidade do conjunto sem amostra. A mútua indutância será dada por

$$N = N_c - N_s$$

Ao retirarmos o NCM de dentro das bobinas o banho sofre uma variação de temperatura da ordem de $0,001^\circ\text{K}$ conforme mostra o gráfico da pg. 20, Ref.34, de modo que o N_c e N_s são medidas em temperaturas diferindo entre si daquela quantidade. Um gráfico da mútua indutância N_s (fig.2) nos mostra que esse erro não supera $0,01\mu\text{H}$ no caso mais desfavorável, $0,3^\circ\text{K}$, quando N_s cresce mais depressa. É de se notar que tanto N_s como N_c crescem na mesma direção. A precisão com que N_c e N_s são lidas na ponte é da ordem de mais ou menos 10 unidades e como 100.000 unidades correspondem a $500\mu\text{H}$, a incerteza em N é no máximo $0,1\mu\text{H}$.

No apêndice 1 estão tabeladas as duas séries de medidas usadas para a calibração com NCM. A equação da reta que passa pelos pontos da calibração é

$$N = AT^{-1} + B$$

para a primeira série de medidas na qual usamos dez temperaturas na região do He^4 líquido.

$$A = 10700 \pm 24$$

$$B = 864 \pm 12$$

com $\sigma_N \approx 12$ unidades da ponte de mútua indutância. (Os desvios indicados foram calculados pelas expressões do desvio padrão para ajuste de retas, pelo método dos desvios quadráticos mínimos).

Desta forma tem-se um erro em T percentual da

do por

$$\frac{\sigma T}{T} = \sqrt{\left(\frac{\sigma A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma N - B}{N - B}\right)^2} \quad (15)$$

o que nos dá um erro que varia de 0,3% a 1,4°K até 0,25% a 0,3°K. Para a segunda série de medidas, com outra amostra de massa ligeiramente diferente, feita com 14 temperaturas de He⁴, achamos os seguintes resultados:

$$A = 10770 \pm 18$$

$$B = 852 \pm 8$$

$$\sigma N \approx 9 \text{ unidades}$$

o que dá 0,22% a 1,4 e 0,17% a 0,3°K

Além desses erros é preciso levar em conta que o sal (NCM) usado tinha a forma de um esferóide alongado, e não de uma esfera, em relação à qual vale os cálculos que acabamos de fazer. A correção máxima na susceptibilidade magnética medida (para um cilindro fino e alongado) χ_0 , em relação à susceptibilidade desejada χ , é dada por $\chi = \chi_0(1 + \chi_0)$ (Ref.37) sendo portanto da ordem de χ_0^2 . A susceptibilidade medida χ_0 relaciona-se com a leitura N da ponte através da expressão

$$\chi_0 V = \lambda N \quad (16)$$

onde V é o volume da amostra, da ordem de 1 cm³ e λ é uma constante que depende da ponte, do arranjo etc..., e foi determinada (Ref.34) como sendo da ordem de 2×10^{-8} . Para T \approx 0,3°K tem-se para N um valor máximo de cerca de 37000 unidades da ponte. Levando em conta esses valores temos $\chi_0 \approx 10^{-3}$ o que acarreta uma correção de 10^{-6} unidades em χ_0 para se obter χ . Como χ é proporcional a 1/T obtém-se para a temperatura uma correção de 0,001T. Para T = 0,3°K o erro será de aproximadamente 0,0003°K. Para T = 1,2°K, N \approx 8000 o que acarreta também um erro da ordem de 0,0003°K. Vemos então que o erro devido a não termos uma esfera,

para o nosso caso, é desprezível.

III - 5 - Intervalo entre 4°K e 14°K

A susceptibilidade do NCM decresce rapidamente acima de 4-5°K por isso, nessa região da calibração usamos outro sal, o sulfato de manganês e amônia (MAS). O processo adotado foi o seguinte: mede-se a mútua indutância do MAS entre 14°K e 20°K, na região de H₂ líquido, determinando as temperaturas a partir da pressão de vapor, e lendo os valores da resistência. Medem-se em seguida, a mútua indutância num banho de He⁴ líquido, as respectivas resistências e as temperaturas, pela pressão de vapor do He⁴.

Entre 4° e 14°K as temperaturas são realizadas por meio de um aquecedor elétrico de fio de manganina, alimentada por uma fonte estabilizada Mod. 4005 da Power Designs Co. usando uma tensão de 2 a 3 V e uma corrente da ordem de 200 mA. A refrigeração provocada pela corrente de convecção de hélio gás colocado no espaço de amostra à pressão baixa (1 mmHg) e o aquecimento elétrico, permitem estabilizar a temperatura em qualquer região do intervalo; mede-se então a mútua indutância N, e a respectiva resistência R. (Ref.34 Cap.II-6). Esse processo é efetuado aquecendo de 4° a 14°K e em seguida esfriando, desde 14° a 4°K por meio das correntes de convecção, estabilizando as temperaturas com o aquecedor. Para cada valor de N corresponde um valor de T que é obtido por interpolação através da equação para o MAS.

$$N^{-1} = \alpha T + \beta \quad (17)$$

onde α e β são determinados pelo método dos desvios quadráticos mínimos usando os valores de N relativos ao H₂ e ao He⁴ conjuntamente.

No apêndice 2 estão tabelados os pontos de He^4 e H_2 usados na calibração, bem como os valores de N e T entre 4 e 14°K. Obtivemos os seguintes valores para as constantes:

$$\alpha = (11,218 \pm 0,008) \times 10^{-6}$$

$$\beta = (0,364 \pm 0,090) \times 10^{-6}$$

$$\sigma_{N^{-1}} = 0,25 \times 10^{-6}$$

Para $T = 4,94^\circ\text{K}$ temos (Ap.2) $N^{-1} = 55,803 \times 10^{-6}$ e para $T = 13,15^\circ\text{K}$, $N^{-1} = 147,929 \times 10^{-6}$ unidades da ponte, o que nos dá 0,47% de erro a $4,94^\circ\text{K}$ e 0,18% a $13,15^\circ\text{K}$.

Observamos todavia que ao determinarmos os valores de N x R aquecendo o sal, e em seguida, para os mesmos valores de R, esfriando-o, havia uma diferença no valor de N, especialmente acima de 7°K .

O desvio entre uma série de medidas e a outra foi de $0,04^\circ\text{K}$ acima de 7°K , sendo desprezível abaixo dessa temperatura. Tomando a média dos N, ficamos com um erro total da ordem de 0,47% nas temperaturas, entre $4,2^\circ\text{K}$ e 14°K .

CAPÍTULO IV

O COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA

IV - 1 - Introdução

Experiências com êsse tipo de resistor vem sendo feitas em nosso laboratório desde junho de 1967. Foram utilizados até agora, três resistores que chamaremos α , β e γ , todos construídos a partir de mesmos resistores de valor nominal 150 ohms. As diversas curvas RxT serão chamadas $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, de acôrdo com o resistor usado. As datas em que cada curva foi obtida estão nos gráficos das fig.6.

As calibrações foram efetuadas de acôrdo com a necessidade de cada experiência, ora para temperaturas de He^3 , ora para temperaturas intermediárias entre $4^{\circ}K$ e $14^{\circ}K$, por isso não dispomos de uma curva completa entre $0,3$ e $20^{\circ}K$, para cada resistor. Para α as calibrações foram feitas em todo o intervalo, entretanto, foi usado o MAS também para a região do He^3 o que ocasionou êrros grandes na temperatura devido ao fato de θ da equação (2) não ser desprezível nas temperaturas mais baixas. Durante uma série de medidas em H_2 , entre a curva α_3 e a α_4 observa-se um salto de quase 50 ohms na resistência devido provavelmente à quebra da mesma. Deve-se notar que a curva α_4 (fig.31) sofreu um acréscimo em relação a α_3 de 50 ohms sem que o resistor fosse aquecido até a temperatura ambiente. Ao desmontarmos o criostato notamos a quebra do mesmo. Em vista disso damos aqui, para êsse resistor apenas as curvas de RxT em He^4 e H_2 , com o intuito único de reforçar as conclusões que nos conduziram ao método que daremos a seguir. Para os resistores β e γ as calibrações foram feitas visando respectivamente as temperaturas entre 4 e $14^{\circ}K$ e aquelas abaixo de $1,2^{\circ}K$.

Dos resistores calibrados o que resta em sua forma original é o resistor γ , para o qual damos a curva de calibração (γ_6) desde $4,2^\circ\text{K}$ até $0,3^\circ\text{K}$ (fig. 3-6 e 3-7). Fizemos também medidas em H_2 (fig. 3-8), entretanto para a região entre 4°K e 14°K será necessário fazer uma calibração com MAS.

Para o resistor β , que foi quebrado, damos a curva de calibração entre $1,4$ e 20°K (fig. 3-9). (Fazemos isto apenas para ilustração, e porque talvez alguns dos resistores de que dispomos, ainda não calibrados, venham a ter comportamento igual, por serem do mesmo material).

IV - 2 - Os resultados

O resistor α passou de 1600 ohms, a 20°K , para 2100 ohms a $1,4^\circ\text{K}$, e β e γ , que têm resistências quase iguais variaram de aproximadamente 1450 ohms. A 20°K até 2500 ohms a $0,3^\circ\text{K}$, conforme mostram os gráficos das figuras 3-1 até 3-9. A derivada dR/dT variou de 5 ohms/ $^\circ\text{K}$ a 20°K , até 2000 ohms/ $^\circ\text{K}$ a $0,3^\circ\text{K}$, para os três resistores. A figura 4 mostra a sensibilidade $1/R dR/dT$ desses resistores em comparação com os Allen-Bradley e outros.

Na fig.5 temos curvas de $R \times T$ abaixo de 4°K para diferentes termômetros de carvão, em comparação com o nosso.

As experiências realizadas em dias seguidos ou com intervalos de um a dois dias, deram-se em geral sem que o termômetro sofresse grandes saltos de temperatura; no máximo até a temperatura do nitrogênio líquido. Para intervalos de tempo maiores, é certo que houve aquecimento até a temperatura ambiente.

Dos gráficos das figs. 3-1 até 3-8, percebe-se que a resistência sofre saltos com a ciclagem da temperatura, que são em geral inferiores a 2 a 3 ohms para o 1º caso, e de a-

té 82 ohms para o segundo caso, muito embora, em média sejam de 10 a 15 ohms.

Nas figs. 6-1 a 6-6 fizemos gráficos tomando, para mesmas temperaturas, a diferença entre os valores da resistência medidos em curvas feitas em dias diferentes, especificamente para aquelas que apresentavam maiores saltos. As diferenças foram medidas diretamente nos gráficos das figs. 3-1 a 3-8 apresentando um erro estimado de 0,1 ohm entre 14° e 20°K e de 0,5 ohms abaixo de 1,4°K, Próximo de 0,3°K e de 1,4°K é possível que o erro seja maior devido à maior inclinação das curvas e à falta de pontos. Como se pode verificar, os saltos ΔR podem em primeira aproximação, ser considerados constantes, muito embora para alguns casos se note um ligeiro aumento, que parece não superar 0,4 ohms entre 20°K e 1,4°K e 2 a 3 ohms entre 4°K e 0,3°K.

Uma experiência sumária que comentaremos adiante mostra que êsses saltos se devem provavelmente ao tipo de contato elétrico no resistor, e as tensões no carvão originadas no modo como êle é fixado, na experiência.

IV - 3 - As temperaturas obtidas a partir das curvas de calibração.

Levando em conta o que citamos acima, e considerando que êsse comportamento foi observado em tôdas as experiências, a calibração de qualquer termômetro dêsse material fica bastante facilitada. Basta construir uma curva de $R \times T$ entre 0,3° e 4,2°K e outra entre 1,4°K e 20°K (ou mesmo uma curva completa, entre 0,3°K e 20°K) conforme já foi descrito. Em seguida ao fazer uma experiência, medem-se as resistências e determinam-se as temperaturas correspondentes no He⁴ e no H₂, obtendo-se a diferença ΔR em relação à curva de calibração. Somando (ou subtraindo) R às resistências obtidas entre 4 e 14°K e abaixo de 1,2°K obtem-se as

temperaturas diretamente da curva de calibração.

Para obter temperaturas entre 4°K e 14°K podemos construir um gráfico como o da Fig.3-9 no qual $0,1^{\circ}\text{K} = 0,5 \text{ mm}$ e $10 \text{ ohms} = 5 \text{ mm}$ naquele intervalo. Obtendo a diferença ΔR em temperaturas de H_2 podemos errar, de acordo com as Figs.6, de até $0,4 \text{ ohms}$ a $4,2^{\circ}\text{K}$ e de $0,2 \text{ ohms}$ a 9°K o que dá um erro de $0,3\%$ a $4,2^{\circ}\text{K}$ e menor que $0,2\%$ a 9°K . Levando em conta que as temperaturas do gráfico de calibração foram obtidas com um erro de $\pm 0,47\%$ entre $4,2^{\circ}\text{K}$ e 14°K obtemos um erro total dado por

$$\sigma_T^2 = \sigma_G^2 + \sigma_{\Delta R}^2 \quad \text{onde } \sigma_G \text{ é o erro do gráfico e}$$

$\sigma_{\Delta R}$ é o erro devido a uma eventual variação de ΔR . Usando esse método, o erro em T entre 4°K e 14°K será menor que $0,6\%$ a $4,2^{\circ}\text{K}$ e menor que $0,57\%$ a 14°K . Se medirmos ΔR_{H_2} em temperaturas de H_2 e ΔR_{He^4} em temperaturas de He^4 , a diferença $\Delta R_{\text{He}^4} - \Delta R_{\text{H}_2}$ poderá ser somada (ou subtraída) a ΔR_{H_2} , proporcionalmente a T entre 14°K e $4,2^{\circ}\text{K}$, com o auxílio, por exemplo, de gráficos como os da figura 6. Desta maneira, a precisão nas temperaturas será essencialmente aquela do gráfico de calibração ($0,47\%$). Essa precisão pode ser melhorada tomando-se um número maior de pontos de calibração no He^4 e no H_2 . Acreditamos ainda que seja possível e liminar as diferenças entre os valores de N (aquecendo e esfriando o MAS), através de um melhor contato térmico entre o sal e o resistor. Com isso, o erro seria aquele obtido através da equação da reta. A imprecisão de $0,47\%$ a $4,2^{\circ}\text{K}$ vem essencialmente do erro em N^{-1} que nessa calibração foi de $0,25 \times 10^{-6}$. Aumentando o número de pontos é perfeitamente possível reduzir esse erro à metade, o que levaria a um erro em T de $0,28\%$ a $4,2^{\circ}\text{K}$ e de $0,13\%$ a 14°K .

Para temperaturas abaixo de $1,2^{\circ}\text{K}$ podemos usar a curva γ_6 (fig.3-6 e 3-7) para a qual $0,1^{\circ}\text{K} = 5 \text{ cm}$ e

10 ohms = 1cm. Nêste caso uma variaçãõ de 2 ohms em ΔR_{He^4} a $0,3^\circ K$ leva a um êrro de $0,001^\circ K$ ou seja, de 0,3%. Um ohm a $0,6^\circ K$ dá um êrro de $0,0014^\circ K$, isto é, 0,23%. Como as temperaturas do gráfico foram obtidas com precisãõ de 0,17% a $0,3^\circ K$ e 0,22% a $1,4^\circ K$ teremos um êrro total da ordem de 0,35% em todo o intervalo. É entretanto necessãrio notar que de 1,2 a $0,3$ a diferençã ΔR entre as curvas γ_6 e γ_{12} para cada temperatura varia apenas de 0,5 ohms, ou menos, e que houve um salto de 1,5 ohms aproximadamente, ao passarmos do He^4 ao He^3 . É possível que tenha havido um êrro de método que ainda não divisamos. Provãvelmente a variaçãõ em ΔR é menor que a que obtivemos.

IV - 4 - Influência dos contatos elétricos e do modo de fixaçãõ dos resistores.

Os saltos constantes exibidos pelos resistores nos levaram a crer que uma possível causa estava nos contatos elétricos entre o carvão e os fios condutores. Para verificar essa possibilidade construimos dois resistores: o primeiro em forma de barra, com contatos iguais aos usados nas experiências de calibraçãõ, e o segundo, em forma de halteres, com contatos sensivelmente ampliados (fig.7). Nêste último, variações devidas aos contatos elétricos deveriam ser menores que no primeiro já que a condutividade da regiãõ onde estãõ os contatos é maior. Ambos os resistores foram colocados num suporte de araldite, presos apenas por seus terminais de modo a evitar eventuais tensões mecânicas. O suporte, fixado na extremidade de um tubo de alpaca de 1m de comprimento foi introduzido diretamente num dewar de He líquido e as resistências lidas com a mesma ponte usada nas calibrações. Retirava-se em seguida todo o conjunto, dentro do garrafão e aquecia-se até a temperatura ambiente, por meio de uma ventoinha de ar quente até que o valor da resistênciã se manti -

vesse mais ou menos constante. Esse processo, cuja duração aproximada era de duas horas, foi repetido algumas vezes, e os resultados estão em forma de gráfico na fig.8. A temperatura não foi controlada. Supuzemos que fôsse constante dentro do garrafão, já que êle está em comunicação com uma válvula que o liga ao sistema de recuperação de hélio, e que permite a passagem do gás. Uma variação simultânea das duas resistências (fig.8) mostrou toda via que apareciam variações sensíveis na temperatura, talvez devido a um mau escoamento do hélio. A despeito disso os resultados são suficientes para concluir que:

1) A resistência com contatos elétricos maiores varia menos que de contatos simples. Em relação ao valor médio, a variação da primeira resistência foi menor que 0,3% e a da segunda inferior a 0,7%. Acreditamos todavia que uma variação da ordem de $0,1^{\circ}\text{K}$ na temperatura, correspondente a 5 cmHg seja perfeitamente possível, devido às mudanças de pressão no garrafão. Isso explicaria, em parte, o comportamento observado na fig.8 já que variações dessa ordem fariam variar as resistências de cerca de 4 ohms a $4,2^{\circ}\text{K}$. Se isso for verdade, êsse tipo de termômetro com contatos bons, terá uma reprodutibilidade pelo menos igual à melhor obtida até agora para resistores de carvão ou seja cerca de 0,1% na resistência, para os Allen-Bradley e alguns Speer, (sem levar em conta que as variações ΔR são aproximadamente constantes).

2) A maior variação em relação ao valor médio para β e γ foi de 1,1%. Isso em comparação com a reprodutividade dos resistores descritos acima, indica que provávelmente, o fato de colar o termômetro num suporte de araldite, com verniz, também causa alterações na resistência devido a tensões sobre o carvão durante as variações grandes na temperatura.

IV - 5 - Variação da resistência com campos magnéticos

Foi também verificado pelo Sr. S.R.Salinas (Ref. 39), o comportamento destas resistências sob a ação de campos magnéticos a $4,2^{\circ}\text{K}$. Constatou-se que o valor da resistência, cai inicialmente, passando por um mínimo no entorno de $5,3$ Kilo-gauss, subindo em seguida, rapidamente. Para um campo magnético de 17 KG a resistência sofreu um aumento de 3 ohms em relação ao valor com campo zero. Entre 0 e 14 KG a variação aparente na temperatura foi inferior a $0,04^{\circ}\text{K}$.

Na fig. 9 está uma sobreposição de três curvas α , β e γ , na região do He^4 . Como se pode observar há uma diferença na inclinação de cada uma, a uma mesma temperatura fixa, quando se faz com que as três coincidam a $4,2^{\circ}\text{K}$. Isso implica em que cada termômetro tem de ser calibrado mesmo quando construído a partir de um mesmo resistor, (como no caso de β e γ). Quando os resistores são do mesmo valor nominal, mas de unidades diferentes como α e β (ou α e γ) a calibração é ainda mais necessária.

CONCLUSÃO

Estudamos o comportamento de resistores ERIE (Ingleses) de 150 ohms (25mm x 6mm) de valor nominal, visando seu emprêgo como termômetros para temperaturas entre $0,3^{\circ}\text{K}$ e 20°K . A sensibilidade $1/R \frac{dR}{dT}$ (fig.4) é praticamente igual à da maioria dos termômetros de carvão em uso atualmente (Speer, LAB, Aerovox) com excessão dos resistores Allen-Bradley e dos termômetros de germânio cuja sensibilidade é algumas dezenas de vêzes maior.

A derivada dR/dT a $0,3^{\circ}\text{K}$ é de $2000 \text{ ohms}/^{\circ}\text{K}$ e, êsse valor é o mais baixo encontrado por nós na literatura. Isso faz com que êsse termômetro seja indicado inclusive para temperaturas inferiores às que nós usamos; talvez até abaixo de $0,01^{\circ}\text{K}$, conforme se pode ver extrapolando a curva da figura 5. Foram observados saltos de até 60 ohms no valor da resistência a uma temperatura fixa, quando o termômetro era aquecido até a temperatura ambiente. Melhorando, entretanto, os contatos elétricos e reduzindo a um mínimo as tensões mecânicas no carvão a reprodutividade em R foi melhor que 0,3% (a $4,2^{\circ}\text{K}$) conforme mostrou uma experiência relativamente grosseira. Como a maior parte das variações na resistência foram devidas às oscilações na temperatura do banho, faremos brevemente nova experiência, com temperatura controlada.

A característica mais importante dêsse material, foi sem dúvida o fato de que os saltos observados na resistência, com ciclagens de temperatura, se mantiveram praticamente independentes das temperaturas em todo o intervalo, talvez por serem devidos em grande parte a variações na resistência dos contatos elétricos. O fato dêsses saltos quase não variarem com a temperatura facilita sôbremaneira a calibração dos mesmos. Bas-

ta fazer um sô gráfico de $R \times T$, conforme descrevemos, para o intervalo de temperaturas desejado. Qualquer temperatura poderá ser obtida a partir dêsse gráfico, mesmo após aquecimento do termômetro até a temperatura ambiente, com uma simples verificação da nova resistência por meio da pressão de vapor do He^4 ou do H_2 . Somando essa diferença pudemos obter do gráfico de calibração as temperaturas com precisão melhor que 0,6% entre $4^{\circ}K$ e $14^{\circ}K$ e melhor que 0,34% abaixo de $1,2^{\circ}K$.

Pode-se conseguir uma precisão da ordem de 0,2 - 0,3% em todo o intervalo estudado, melhorando os contatos elétricos entre os fios condutores e o resistor, evitando tensões mecânicas sôbre o carvão e fazendo uma curva de calibração com maior número de pontos conforme já citamos. Essa precisão será melhor que a obtida para resistências Allen-Bradley por meio da equação de calibração (0,5%) com a vantagem que se pode chegar a temperaturas bem menores.

Outra característica importante é que êsses resistores, na sua forma original, são relativamente grandes (25mm x 6mm) e o material que os constitue além de bastante resistente é f-acil de trabalhar, podendo ser limado ou lixado na forma mais conveniente.

Não foi feita uma verificação cuidadosa da dependência de R com a potência utilizada, entretanto, verificou-se que pequenas variações em tôrno da potência utilizada, 10^{-9} watts até 10^{-8} , não causaram alterações em R . (Nei F. de Oliveira Jr. Ref. 34).

De um estudo feito por S.R.A. Salinas (Ref. 39) do comportamento dêsse resistores sob influência de campos magnéticos, verificou-se que, para temperatura de $4,2^{\circ}K$, houve uma variação aparente de temperatura (até 13,5 K. Gauss) inferior a $0,04^{\circ}K$.

Embora não esteja relatado anteriormente, observamos também que um resistor de 1000 ohms 1 watt, valor nominal, cortado e construído de forma análoga à dos outros termômetros passou de 3000 ohms, à temperatura ambiente, a mais de 100 K ohms a $4,2^{\circ}\text{K}$. Isto sugere a existência de diferentes sensibilidades, dependendo do valor nominal do resistor e obviamente, da mistura de que é feito. Um estudo de vários resistores e um exame de sua composição pode ser útil para o planejamento e confecção de termômetros de carvão mais reprodutíveis e de sensibilidade adequada para um determinado intervalo de temperaturas.

Constatou-se também (fig.9) que é necessário calibrar todos os termômetros uma primeira vez, mesmo quando construídos a partir do mesmo material.

Não é demais repetir que os contatos elétricos têm importância crucial, e que uma montagem especial a prova de choques e tensões semelhantes à utilizada pelos termômetros de germânio seria provavelmente a solução para os problemas de reprodutibilidade dos termômetros de carvão.

APÊNDICE I

PONTOS USADOS NA CALIBRAÇÃO COM NCM PARA O INTERVALO

ENTRE 4,164 °K E 0,284 °K (CURVA γ_6)

| N_c | N_s | R | P (mmHg) | T |
|-------|-------|--------|-----------------|-------|
| 91200 | 94635 | 1603,4 | 934,34 - 210,42 | 4,164 |
| 90925 | 94575 | 1615,9 | 833,57 - 309,48 | 3,843 |
| 90730 | 94550 | 1625,5 | 776,13 - 365,73 | 3,621 |
| 90450 | 94510 | 1638,0 | 720,16 - 420,56 | 3,361 |
| 90170 | 94480 | 1650,2 | 680,62 - 459,43 | 3,135 |
| 89810 | 94425 | 1666,2 | 644,09 - 495,21 | 2,870 |
| 89370 | 94380 | 1685,7 | 615,39 - 523,43 | 2,590 |
| 89010 | 94325 | 1700,4 | 601,31 - 537,30 | 2,406 |

$P(\text{mm } \text{óleo}) \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{oleo}}}$

| | | | | |
|-------|--------|--------|-----------------|-------|
| 88340 | 94225 | 1726,2 | 728,55 - 245,42 | 2,136 |
| 87780 | 94170 | 1747,2 | 630,41 - 348,98 | 1,945 |
| 87215 | 94100 | 1767,1 | 574,08 - 407,78 | 1,788 |
| 86685 | 94045 | 1786,5 | 540,89 - 442,32 | 1,653 |
| 86245 | 94050 | 1795,5 | 530,25 - 453,30 | 1,595 |
| 85900 | 94030 | 1815,2 | 514,31 - 469,90 | 1,480 |
| 84480 | 94020 | 1865,5 | | 1,240 |
| 83860 | 93980 | 1884,8 | | 1,162 |
| 83180 | 93970 | 1906,1 | | 1,084 |
| 82540 | 93930 | 1924,6 | | 1,022 |
| 81855 | 93930 | 1945,4 | | 0,960 |
| 81135 | 93870 | 1965,0 | | 0,906 |
| 76670 | 93800 | 2005,6 | | 0,811 |
| 78530 | 9376,0 | 2035,0 | | 0,749 |

| N_c | N_s | R | T |
|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| 77190 | 93720 | 2009,0 | 0,686 |
| 75900 | 93675 | 2101,6 | 0,636 |
| 74710 | 93630 | 2129,4 | 0,596 |
| 73300 | 93590 | 2160,2 | 0,554 |
| 71910 | 93540 | 2190,2 | 0,518 |
| 70670 | 93525 | 2717,0 | 0,490 |
| 69500 | 93500 | 2241,2 | 0,465 |
| 67780 | 93460 | 2277,0 | 0,434 |
| 66425 | 93440 | 2303,0 | 0,412 |
| 64910 | 93380 | 2333,0 | 0,390 |
| 63600 | 93350 | 2359,0 | 0,373 |
| 54350 | 93100 | 2527,0 | 0,284 |

APÊNDICE II

PONTOS USADOS NA CALIBRAÇÃO COM MAS, PARA O

INTERVALO ENTRE 1,4° e 20°K

REGIÃO DO HÉLIO LÍQUIDO

| $(N_c - N_s)^{-1} \times 10^6$ | R | P (mmHg) | T |
|--------------------------------|--------|-----------|-------|
| 16,40.554 | 1840,3 | 2,53 | 1,430 |
| 17,79.834 | 1807,3 | 4,65 | 1,555 |
| 19,29.384 | 1845,8 | 8,13 | 1,686 |
| 21,36.295 | 1820,0 | 15,73 | 1,867 |
| 24,08.767 | 1791,0 | 32,53 | 2,113 |
| 27,89.400 | 1757,7 | 70,23 | 2,451 |
| 31,01.736 | 1735,4 | 118,88 | 2,733 |
| 35,44.842 | 1708,7 | 225,09 | 3,147 |
| 39,25.417 | 1691,7 | 338,99 | 3,460 |
| 42,84.490 | 1676,5 | 490,96 | 3,781 |
| 46,52.244 | 1662,9 | 688,43 | 4,112 |

REGIÃO ENTRE 4° e 14°K AQUECENDO

| $(N_c - N_s)^{-1} \times 10^6$ | | |
|--------------------------------|--------|--------|
| 55,8030 | 1634,7 | 4,942 |
| 66,6440 | 1609,9 | 5,908 |
| 78,5540 | 1589,1 | 6,970 |
| 91,1160 | 1571,5 | 8,090 |
| 102,722 | 1558,1 | 9,124 |
| 114,286 | 1546,8 | 10,155 |
| 137,363 | 1528,6 | 12,212 |
| 147,929 | 1521,6 | 13,154 |

REGIÃO ENTRE 4°K e 14°K, ESFRIANDO

| $(N_c - N_s)^{-1} \times 10^6$ | R | T |
|--------------------------------|--------|--------|
| 55,803 | 1034,7 | 4,942 |
| 66,600 | 1609,9 | 5,904 |
| 78,524 | 1589,1 | 6,970 |
| 91,827 | 1571,5 | 8,153 |
| 102,354 | 1558,1 | 9,091 |
| 113,960 | 1546,8 | 10,126 |
| 136,518 | 1528,6 | 12,142 |
| 147,275 | 1521,6 | 13,096 |

REGIÃO DO HIDROGÊNIO LÍQUIDO

| $(N_c - N_s)^{-1} \times 10^6$ | R | P (mmHg) | Tn |
|--------------------------------|--------|----------|--------|
| 162,8664 | 1512,9 | 73,13 | 14,493 |
| 176,2114 | 1505,8 | 135,11 | 15,717 |
| 187,2659 | 1500,8 | 200,64 | 10,607 |
| 198,4127 | 1495,8 | 302,57 | 17,032 |
| 208,6116 | 1492,3 | 400,91 | 18,400 |
| 215,7497 | 1488,6 | 534,10 | 19,244 |
| 227,2727 | 1484,5 | 719,82 | 20,196 |

APÊNDICE III

PONTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O RESISTOR B

INTERVALO DE 1,4°K a 20°K

| T | R |
|--------|--------|
| 1,430 | 1890,3 |
| 1,550 | 1867,3 |
| 1,686 | 1845,8 |
| 1,867 | 1820,0 |
| 2,113 | 1791,0 |
| 2,451 | 1757,7 |
| 2,733 | 1735,4 |
| 3,147 | 1708,7 |
| 3,460 | 1691,7 |
| 3,781 | 1676,5 |
| 4,112 | 1662,9 |
| 4,942 | 1634,7 |
| 5,906 | 1609,9 |
| 6,968 | 1589,1 |
| 8,121 | 1571,5 |
| 9,108 | 1558,1 |
| 10,140 | 1546,8 |
| 11,252 | 1536,8 |
| 12,174 | 1528,6 |
| 13,125 | 1521,6 |
| 14,493 | 1512,9 |
| 15,717 | 1505,8 |
| 16,607 | 1500,8 |
| 17,632 | 1495,8 |



| T | R |
|--------|--------|
| 18,400 | 1492,3 |
| 19,244 | 1488,6 |
| 20,196 | 1484,5 |

APÊNDICE IV

PONTOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA RESISTOR γ

INTERVALO ENTRE 4,164°K A 0,284°K

| T | R |
|-------|--------|
| 0,284 | 2527,0 |
| 0,373 | 2359,0 |
| 0,390 | 2333,0 |
| 0,412 | 2303,0 |
| 0,434 | 2277,0 |
| 0,465 | 2241,2 |
| 0,490 | 2217,0 |
| 0,518 | 2190,2 |
| 0,554 | 2160,2 |
| 0,596 | 2129,4 |
| 0,636 | 2101,6 |
| 0,686 | 2069,0 |
| 0,749 | 2035,0 |
| 0,811 | 2005,6 |
| 0,906 | 1965,0 |
| 1,022 | 1945,4 |
| 1,022 | 1924,6 |

| T | R |
|-------|----------|
| 1,084 | 1906,1 |
| 1,162 | 1884,8 |
| 1,240 | 1865,5 |
| 1,480 | 1815,2 |
| 1,595 | 1795,5 |
| 1,653 | 1786,5 |
| 1,788 | 1767,1 - |
| 1,945 | 1747,2 |
| 2,136 | 1726,2 |
| 2,400 | 1700,3 |
| 2,590 | 1685,7 |
| 2,870 | 1666,2 |
| 3,135 | 1650,2 |
| 3,361 | 1638,0 |
| 3,621 | 1625,5 |
| 3,843 | 1615,9 |
| 4,164 | 1603,3 |

REFERÊNCIAS

- Ref. 1 J.A.Bettie, M.Benedict, B.E.Bleisdell e J.Chem.Phys.
(abril - 1965)
- Ref. 2 H.Hoge e F.G.Brickwedde - "Establishment of a temperature scale for the calibration of Thermometers between 14°K and 83°K ".
- Ref. 3 Hoge, Arnold - Jr Res.Natl.Bur.Stand. 47, 63 (1951)
- Ref. 4 Temperature, its measurement and control in science and industry - Vol. 3 - Herzfeld - Pg. 345 (1962)
- Ref. 5 H.Van Dijk e D.Shoenberg - Nature 164
- Ref. 6 Brickwedde F.G., J.Res.Natl.Bur.Std.64A - 1 (1960)
- Ref. 7 J.R. Clement, J.K. Logan e H.R.Jeffers - Phys.Rev.105
1435 (1957)
- Ref. 8 H.Van Dijk e M.Durieux - Physica 24, 1 (1958)
- Ref. 9 L.J.Challis "The Kapitza Resistance" e "Proceedings of the VII th Intern Conf. ou low temp. Physics, editado por G.M.Graham e A.C.Hollis - Univ.of Toronto press, Toronto 1961. Cap. 20 - pg. 466
- Ref.10 R.H.Sherman et al. In.Natl.Bur.Stand 68 A 579 (1964)
- Ref.11 S.G.Sydoriak et al. J.Res.Natl.Bur.Std. 68 A : 559 (1964)
- Ref.12 F.G.Brickwedde, R.Scott et al, J.Chem.Phys. 2,454 (1939)
- Ref.13 S.G.Sidoriak e T.B.Roberts - Phys.Rev. 118, 901 (1960)
- Ref.14 Wolley, H.W., Scott, R.B. et al - Tr.Res.Natl.Bur.Stand
41, 379 (1948)
- Ref.15 Van Vleck-Temperature-independent paramagnetism - pg.628
(Kittel - Int.to Solid State Phys.(1966))
- Ref.16 F.R.Mc.Kim, e W.Wolff - J.Sci.Instr. 34,64, (1957)
- Ref.17 Fowler e Guggenheim - Statistical Thermodynamics pg.
608 - 685 Cambridge Univ.Press. (1960)
- Ref.18 G.L.Salinger e J.C.Wheatley-Rev Scient. Instr.32, 872 (1961)

- Ref. 19 M.Kreitman, R.E.Daunt - Proc.of the VIIth Int. Conf. on
Low Temperature Physics- Univ.of Toronto Press Pg.96
(1960)
- Ref. 20 Cooke A.H. - Progr.in low temp. Phys. (1955) V.1 pg.224
- Ref. 21 D. de Klerk-Handbuch der Physik XV, 38, (1956)
- Ref. 22 Clement et al. Rev. Sci.Instr. 24, 545 (1953),
- Ref.23 Plumb e Edlow - Rev.Sci.Instr. 30,376 (1959)
- Ref. 24 Lindendelf, P - Rev.Sci.Instr. 32,9, (1961)
- Ref. 25 Hoare, Mattews e Yates - Proc.Soc. B. 68, 388, (1955)
- Ref. 26 Pearce, Markham e Dillinger - Rev.Sci.Instr. 27,22 (1956)
- Ref. 27 Markham, Netzer e Dillinger - Rev.Sci.Instr. 28,382(1957)
- Ref. 28 Giaque W,F.; J.W.Stow, C.W.Clark - Ton.Am.Chem.Soc.60,
1053 (1938)
- Ref. 29 Nicol, J. e Soller, T-Bull Am.Phys.Soc. sec.II 2,63 (1957)
- Ref. 30 Hoare, Jackson, Kurti-Exper.Cryosphysics; Batterworths-
London pg. 229 (1961)
- Ref. 31 Kunzler, Geballe, Hall-Rev Sci.Instr. 2, 6 (1957)
- Ref. 32 Kunzler, Geballe, Hall-Germanium Resistance Thermometers
Ibid ref.4 (1962)
- Ref. 33 P.Lindendelf - Carbon and Semi-conductor Thermometer for
low temperatures - Temperature - Ibid ref.2
- Ref. 34 Nei Fernandes de Oliveira Jr. - Tese de Livre Docência
- Ref. 35 White - Exper. - Techniques in Low Temperature Physics
(1959)
- Ref. 36 Daniels J.M. e F.N.H.Robinson - Phil.Mag.44, 630 (1953)
- Ref. 37 Handbuch des Physik Vol.XV pg. 47 (1956)
- Ref. 38 D.H. Howling, F.J.Darrel, E.Mendoza - Phys.Rev.23, 1416
(1954)
- Ref. 39 S.R.A.Salinas - Tese de Mestrado.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO..... | 1 |
| CAPÍTULO I - PRINCIPAIS MÉTODOS EM USO PARA MEDIR' | |
| BAIXAS TEMPERATURAS..... | 5 |
| I-1-Introdução..... | 5 |
| I-2-As escalas básicas de temperatura..... | 5 |
| I-3-As escalas abaixo de 90°K | 7 |
| a) Tentativas de extensão da IPTS, abaixo de 90°K | 7 |
| b) As escalas de pressão de vapor..... | 8 |
| c) As escalas Magnéticas..... | 12 |
| I-4-Termômetros de Resistência..... | 16 |
| Termômetros semicondutores..... | 17 |
| Termômetros de carvão..... | 17 |
| Termômetros de germânio e outros semicondutores..... | 20 |
| CAPÍTULO II- O NOSSO TERMÔMETRO::..... | 23 |
| II-1- Introdução..... | 23 |
| II-2- Construção do resistor do termômetro..... | 23 |
| II-3- A aparelhagem para medidas da resistência | 25 |
| II-4- O criostato | |
| CAPÍTULO III - MÉTODOS EMPREGADOS NA CALIBRAÇÃO..... | 27 |
| III-1-Introdução..... | 27 |
| III-2-0 intervalo entre 20°K e 14°K | 27 |
| a) Erro devido à concentração orto-para.. | 28 |
| b) Erro devido à diferença entre o g normal e o g de São Paulo..... | 28 |
| c) Erro causado por diferenças entre a temperatura para a qual foi feita a tabela (20°C) e aquela em que foi medida a pressão, no laboratório..... | 28 |

| | |
|---|-----------|
| d) Inhomogeneidades na temperatura do banho..... | 29 |
| e) Pressão na parte evacuada no manômetro..... | 29 |
| f) Outros erros vem da própria leitura da coluna de mercúrio..... | 29 |
| III-3= O intervalo entre $1,4^{\circ}\text{K}$ e $4,2^{\circ}\text{K}$ | 30 |
| III-4- O intervalo entre $1,3^{\circ}\text{K}$ e $0,3^{\circ}\text{K}$ | 31 |
| III-5- O intervalo entre 4°K e 14°K | 34 |
| CAPÍTULO IV - O COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA..... | 36 |
| IV-1- Introdução..... | 36 |
| IV-2- Os resultados..... | 37 |
| IV-3- As temperaturas obtidas a partir das curvas de calibração..... | 38 |
| IV-4- Influência dos contatos elétricos e do modo de fixação dos resistores..... | 40 |
| IV-5- Variação da resistência com campos magnéticos..... | 42 |
| CONCLUSÃO..... | 43 |
| APÊNDICE I - PONTOS USADOS NA CALIBRAÇÃO COM <u>NCM</u> PARA O INTERVALO ENTRE $4,164^{\circ}\text{K}$ e $0,284^{\circ}\text{K}$ (Curva γ_6) | 46 |
| APÊNDICE II -PONTOS USADOS NA CALIBRAÇÃO COM <u>MAS</u>, PARA O INTERVALO ENTRE $1,4^{\circ}\text{K}$ e 20°K..... | 48 |
| Região do Hélio líquido..... | 48 |
| Região entre 4°K e 14°K aquecendo..... | 48 |
| Região entre 4°K e 14°K esfriando..... | 49 |
| Região do Hidrogênio líquido..... | 49 |
| APÊNDICE III-PONTOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O RESISTOR β..... | 50 |
| Intervalo entre $1,4^{\circ}\text{K}$ a 20°K | 50 |
| APÊNDICE IV -PONTOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA RESISTOR γ. | 51 |
| Intervalo entre $4,164^{\circ}\text{K}$ a $0,284^{\circ}\text{K}$ | 51 |
| REFERÊNCIAS..... | 53 |

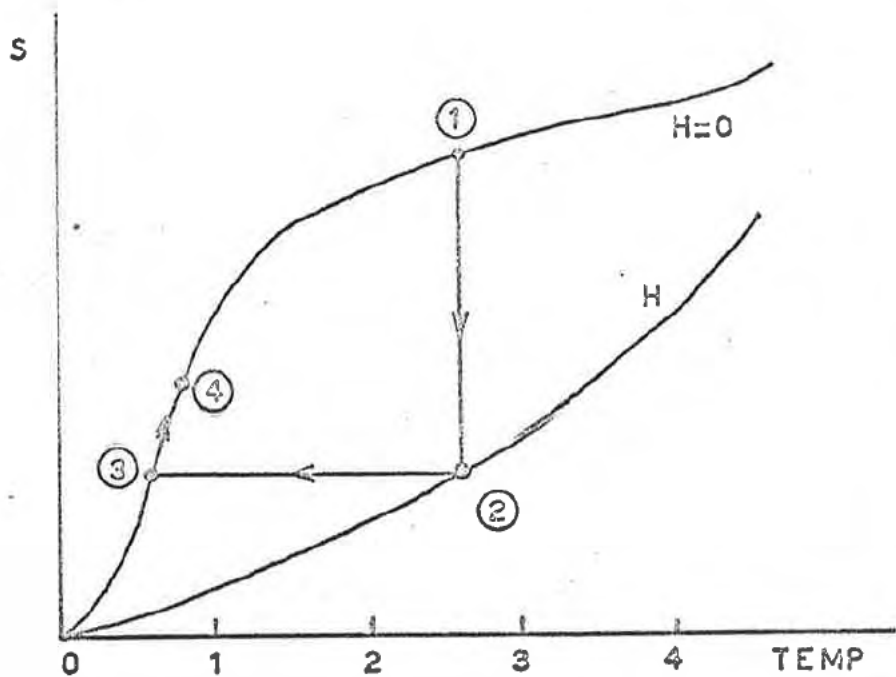


FIG. 1

MAGNETIZAÇÃO ISOTÉRMICA E DESMAGNETIZAÇÃO ADIABÁTICA

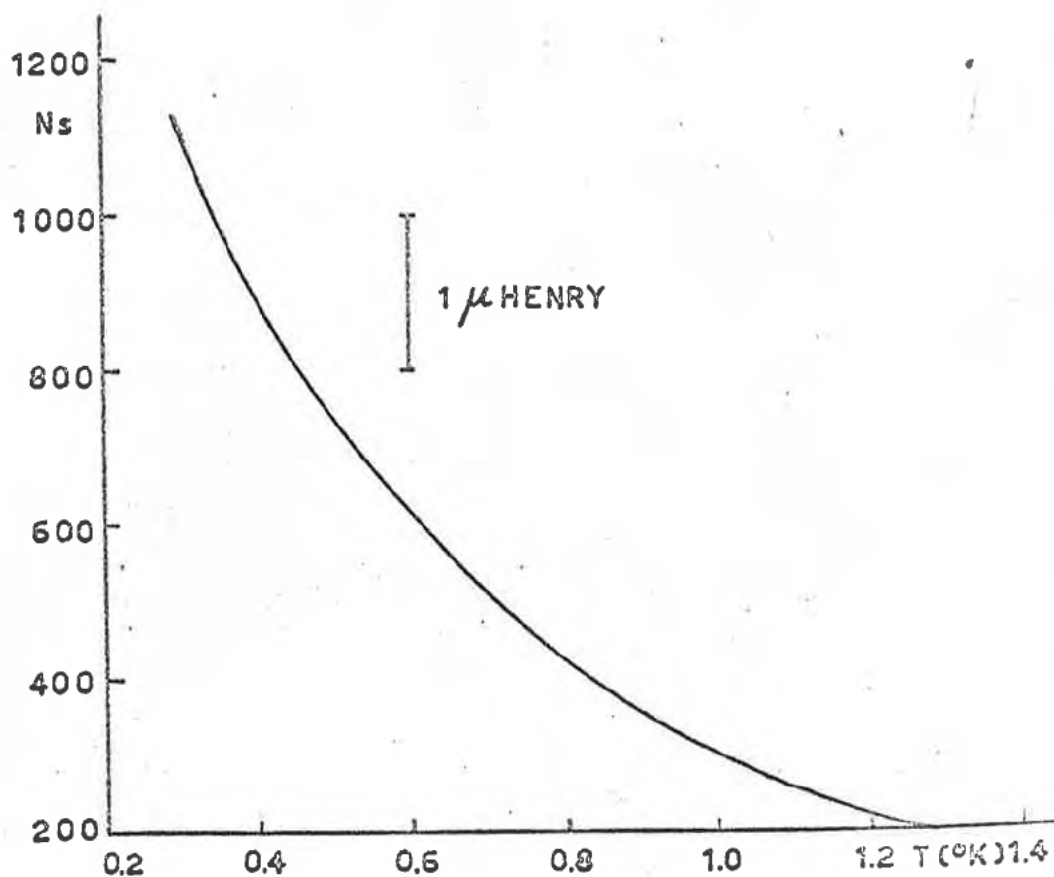


FIG. 2

VARIAÇÃO DA MÚTUA INDUTÂNCIA N_s SEM AMOSTRA COM A TEMPERATURA

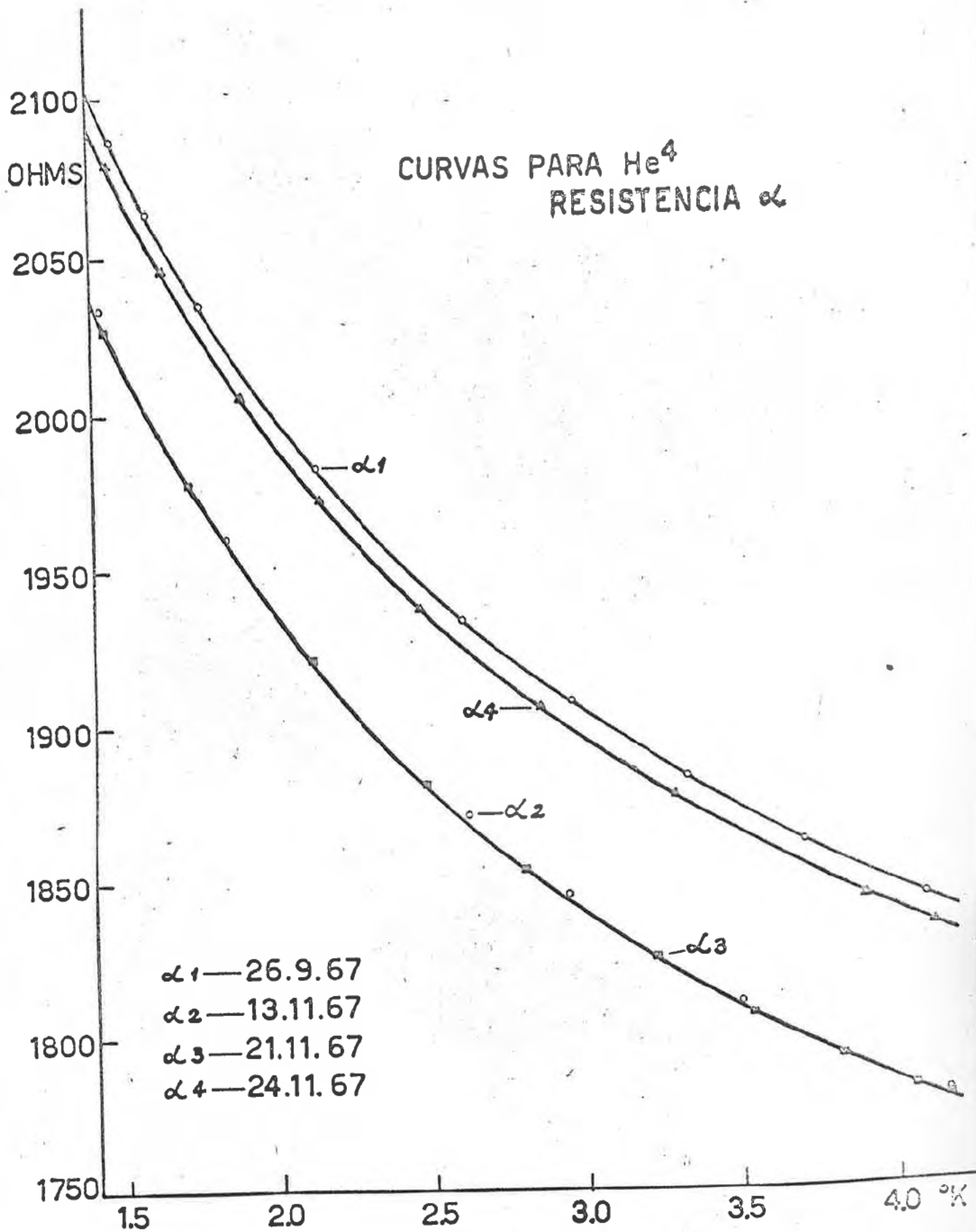


FIG. 3.1

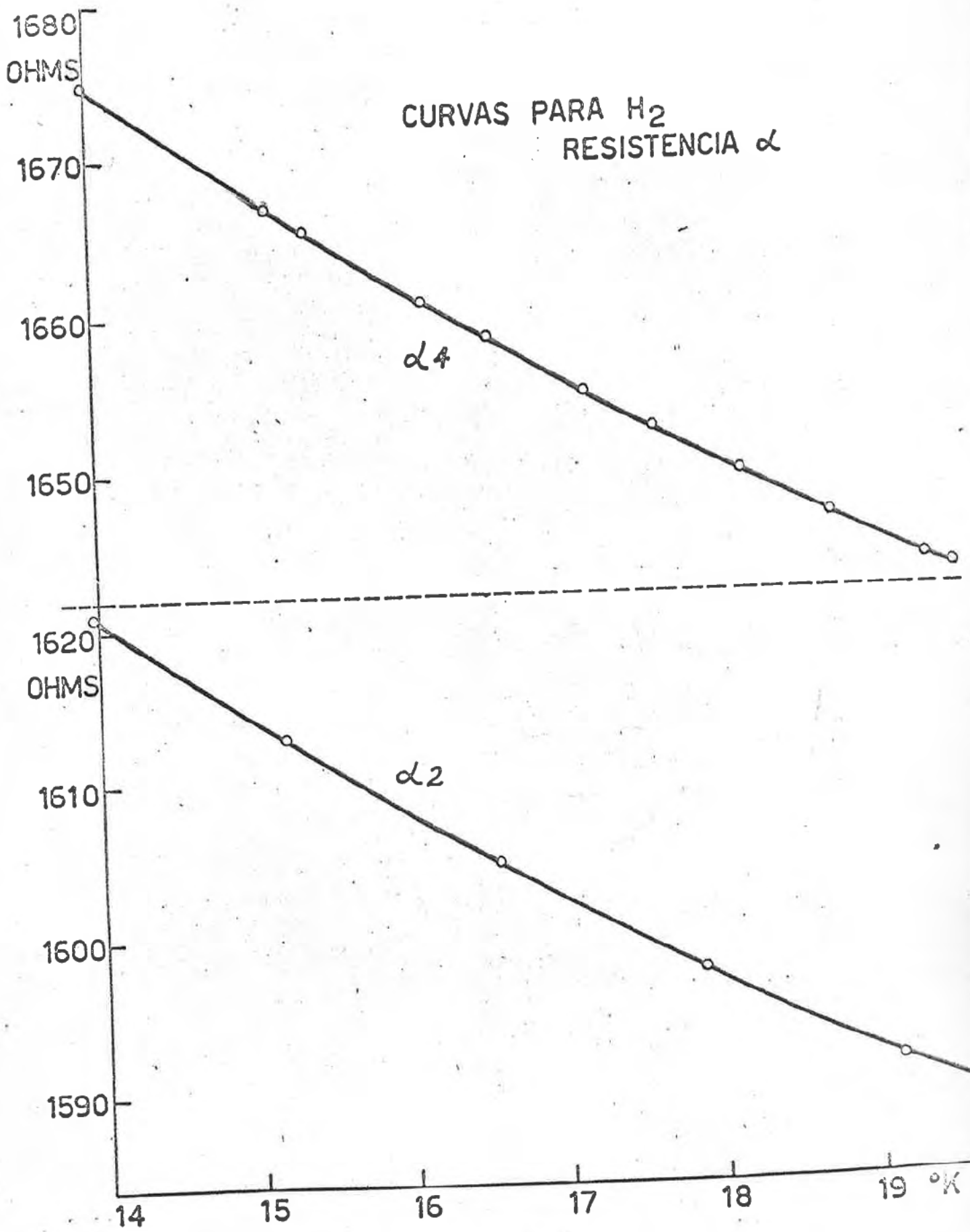


FIG. 3-2

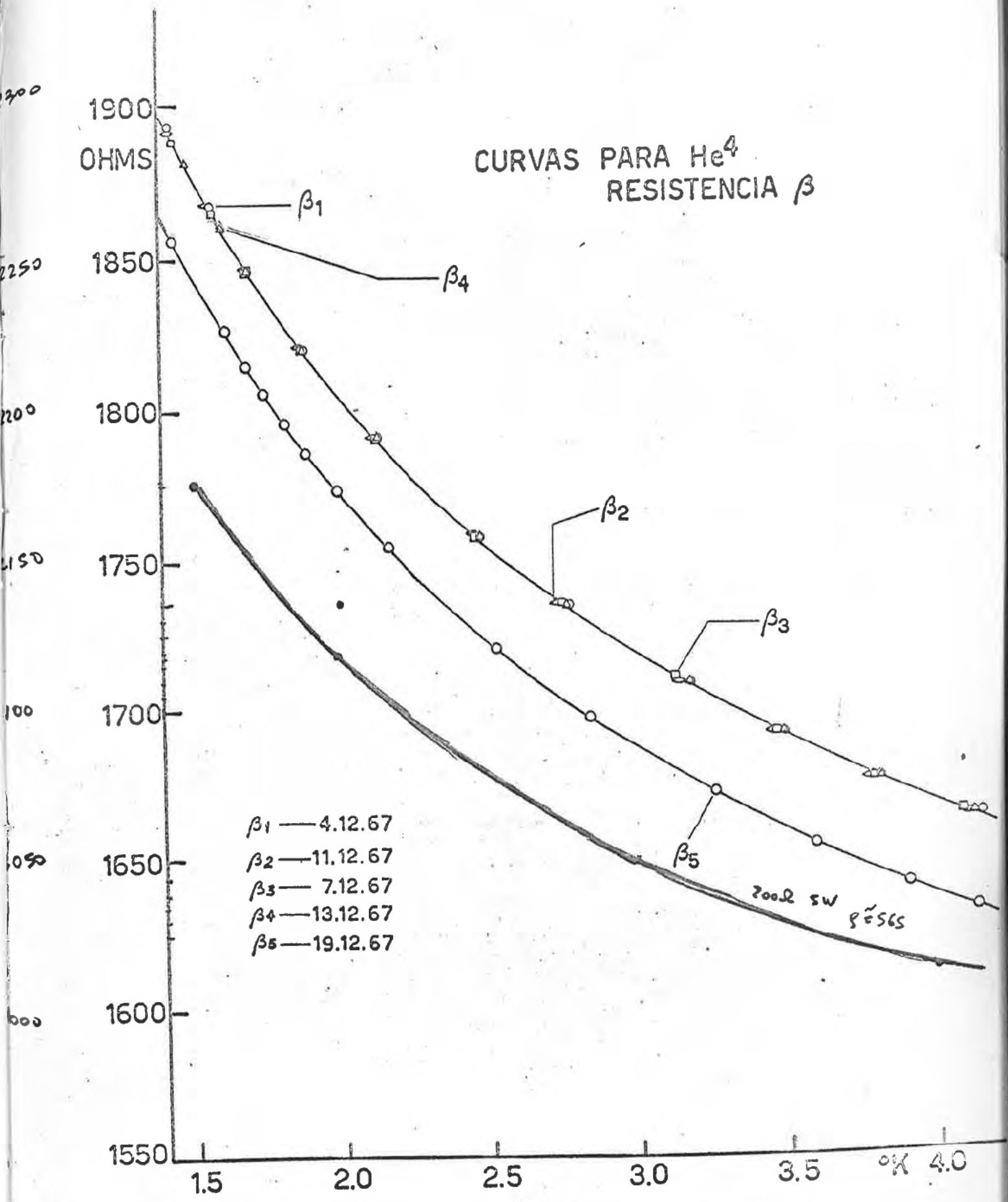


FIG. 3-3

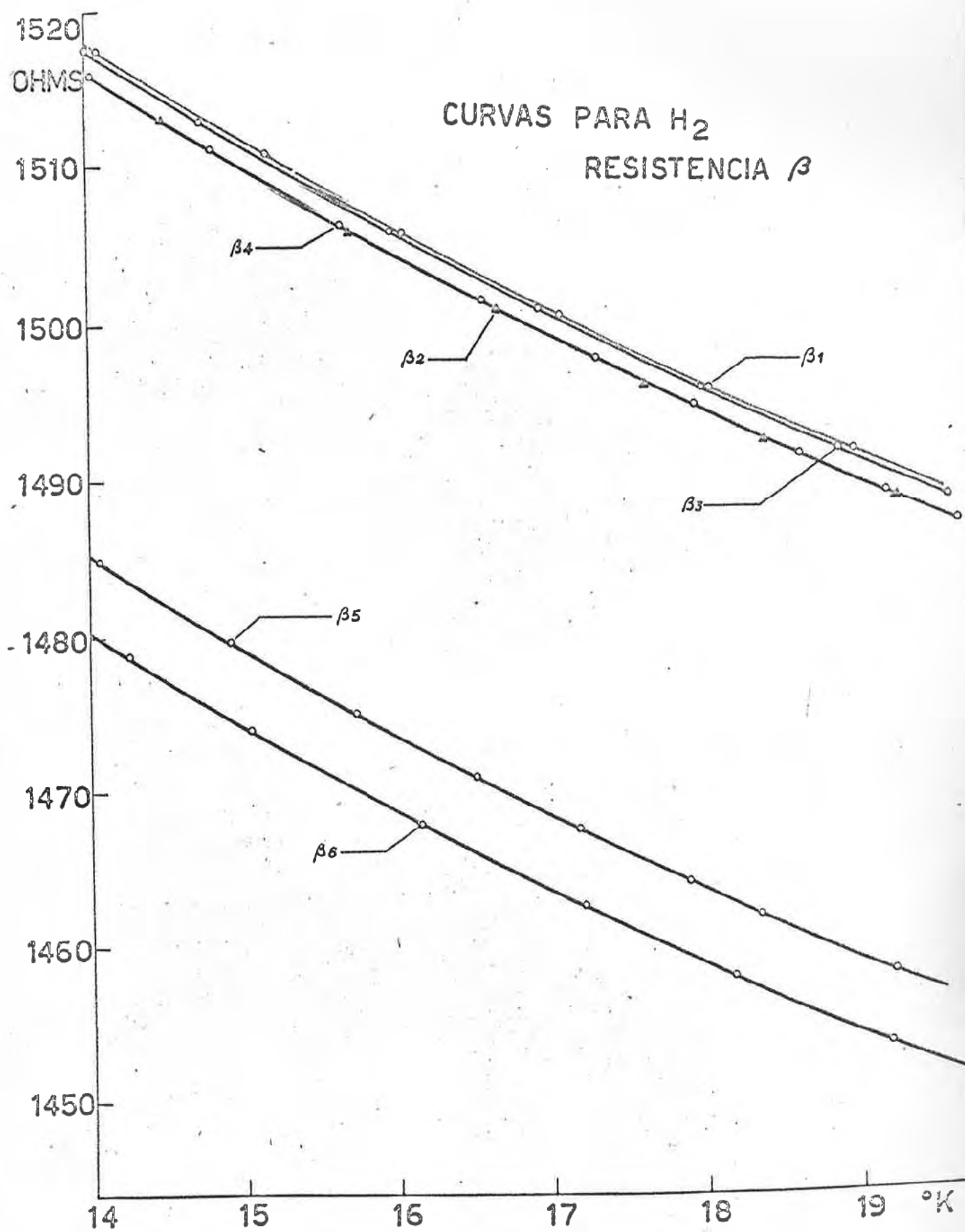


FIG 3-1

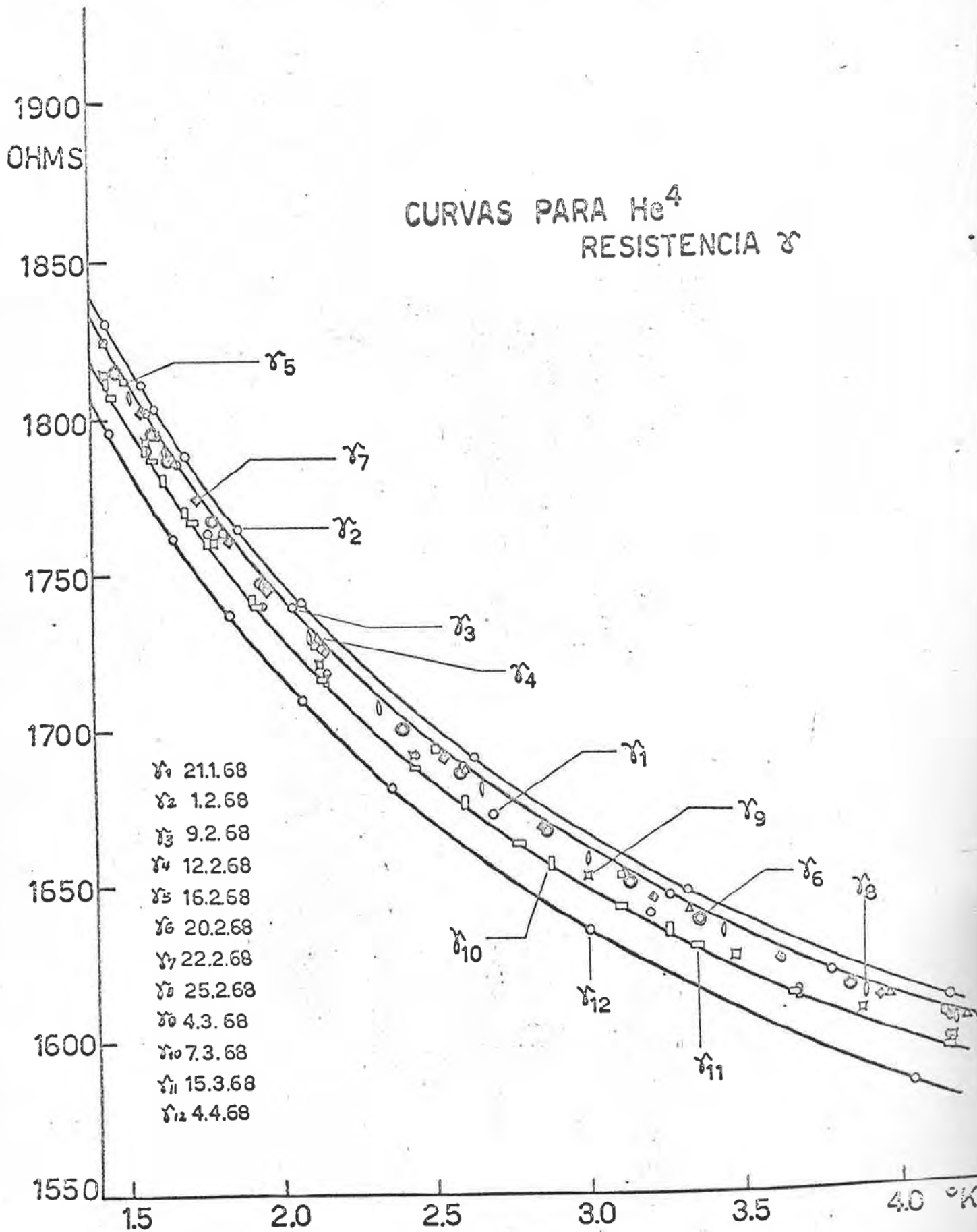


FIG. 3-5

CURVAS PARA He⁴
RESISTENCIA γ

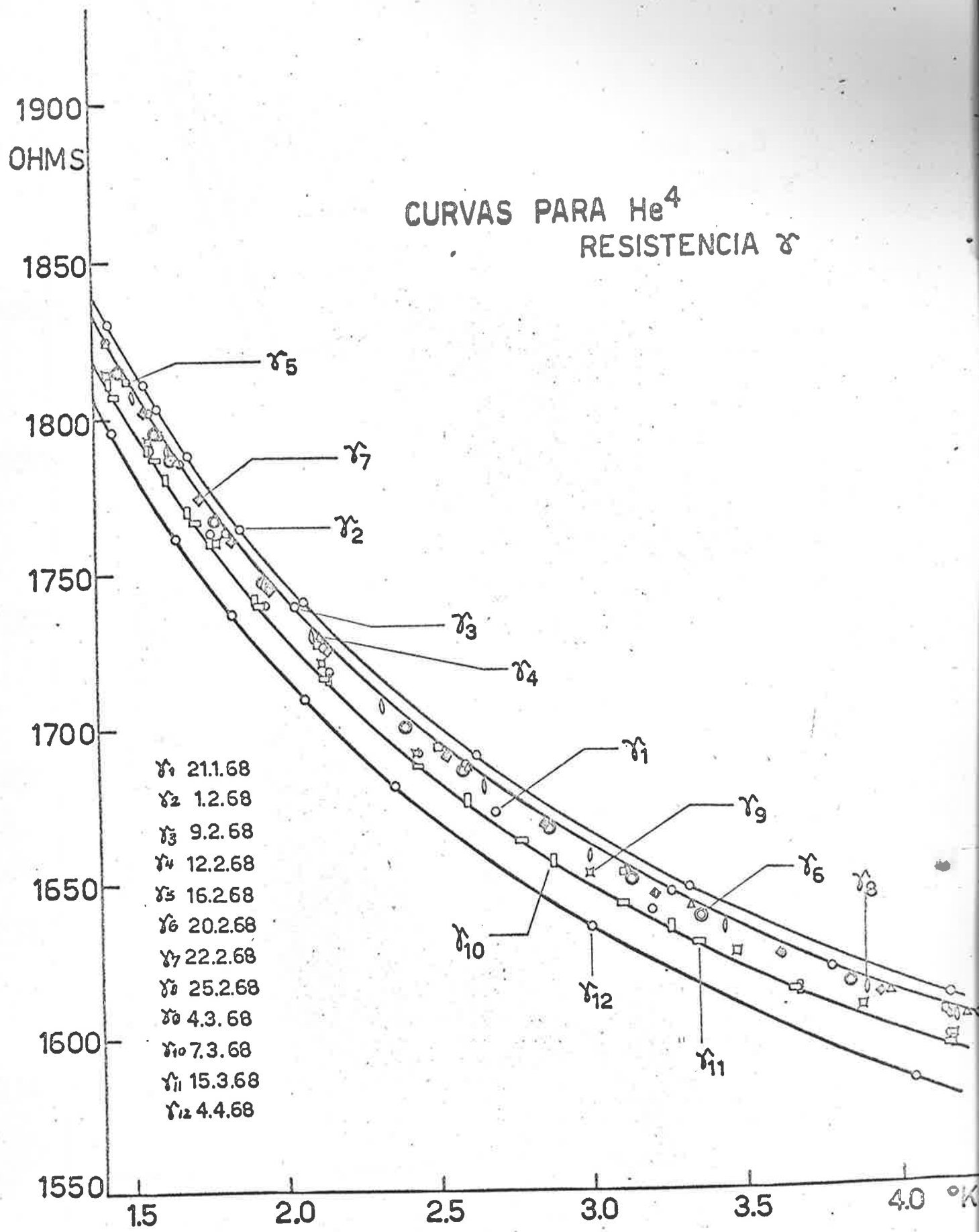


FIG. 3-5

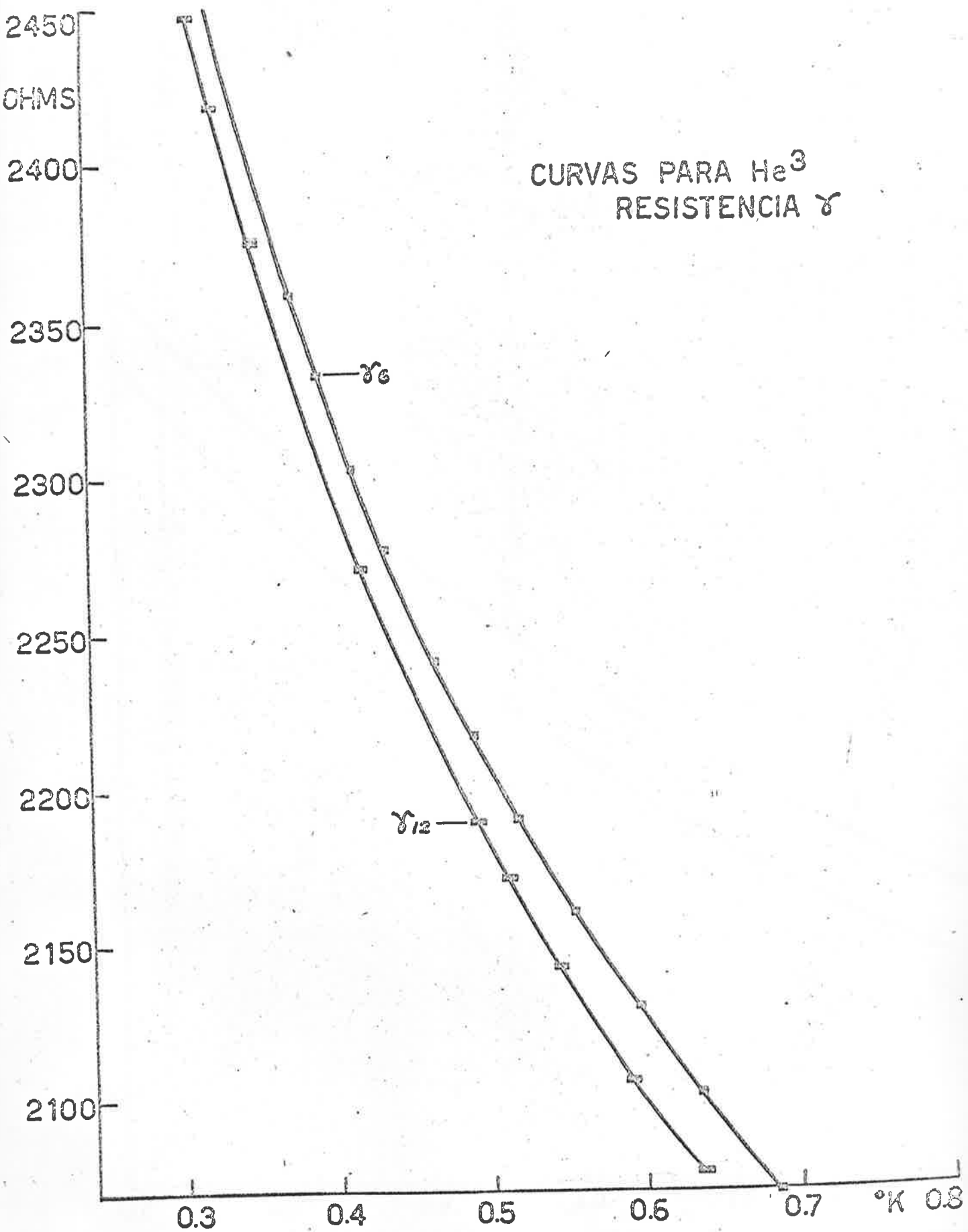


FIG. 3-6

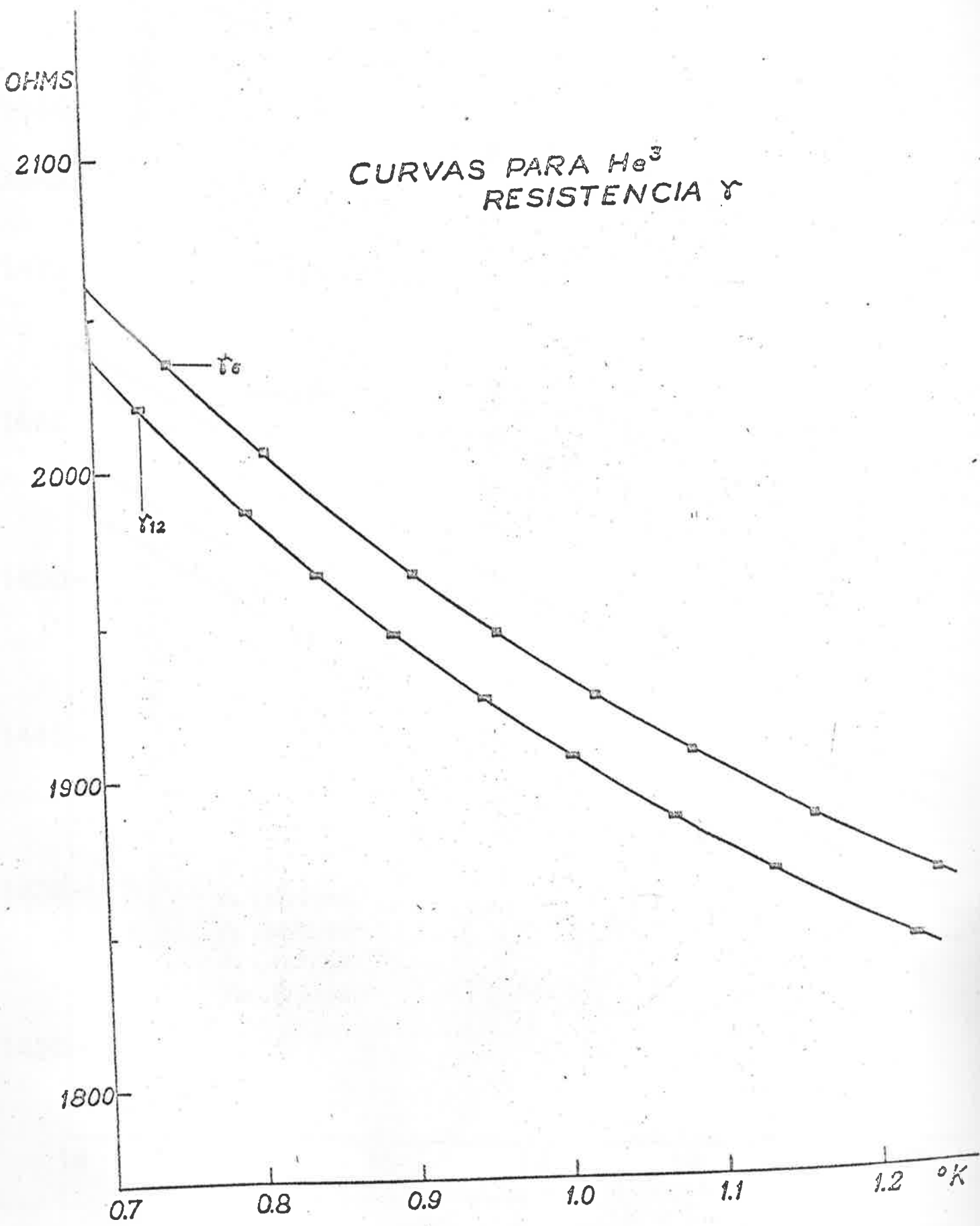


FIG. 3-7

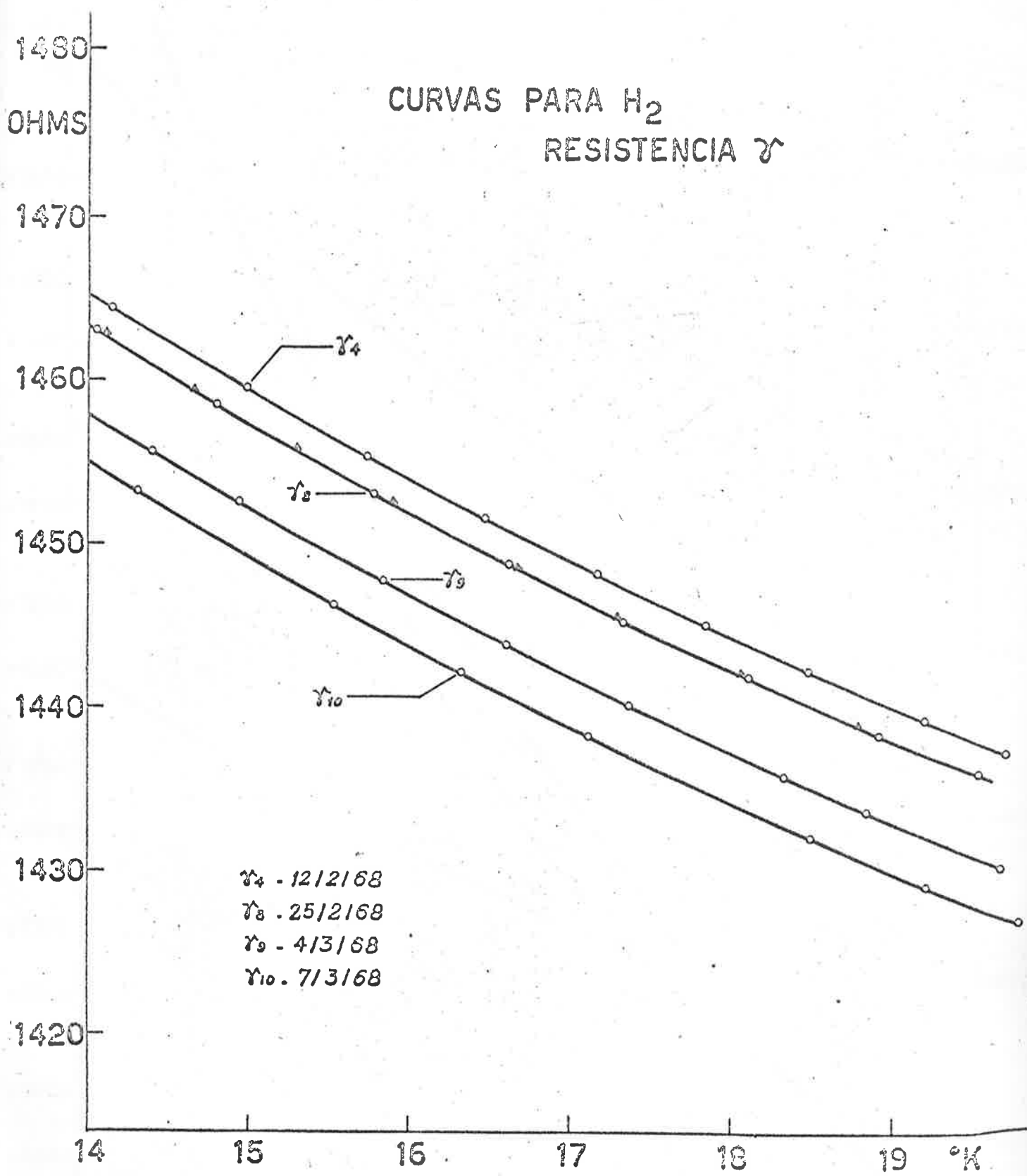


FIG. 3-8

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O
RESISTOR β - REGIÃO ENTRE 14
E 20 °K

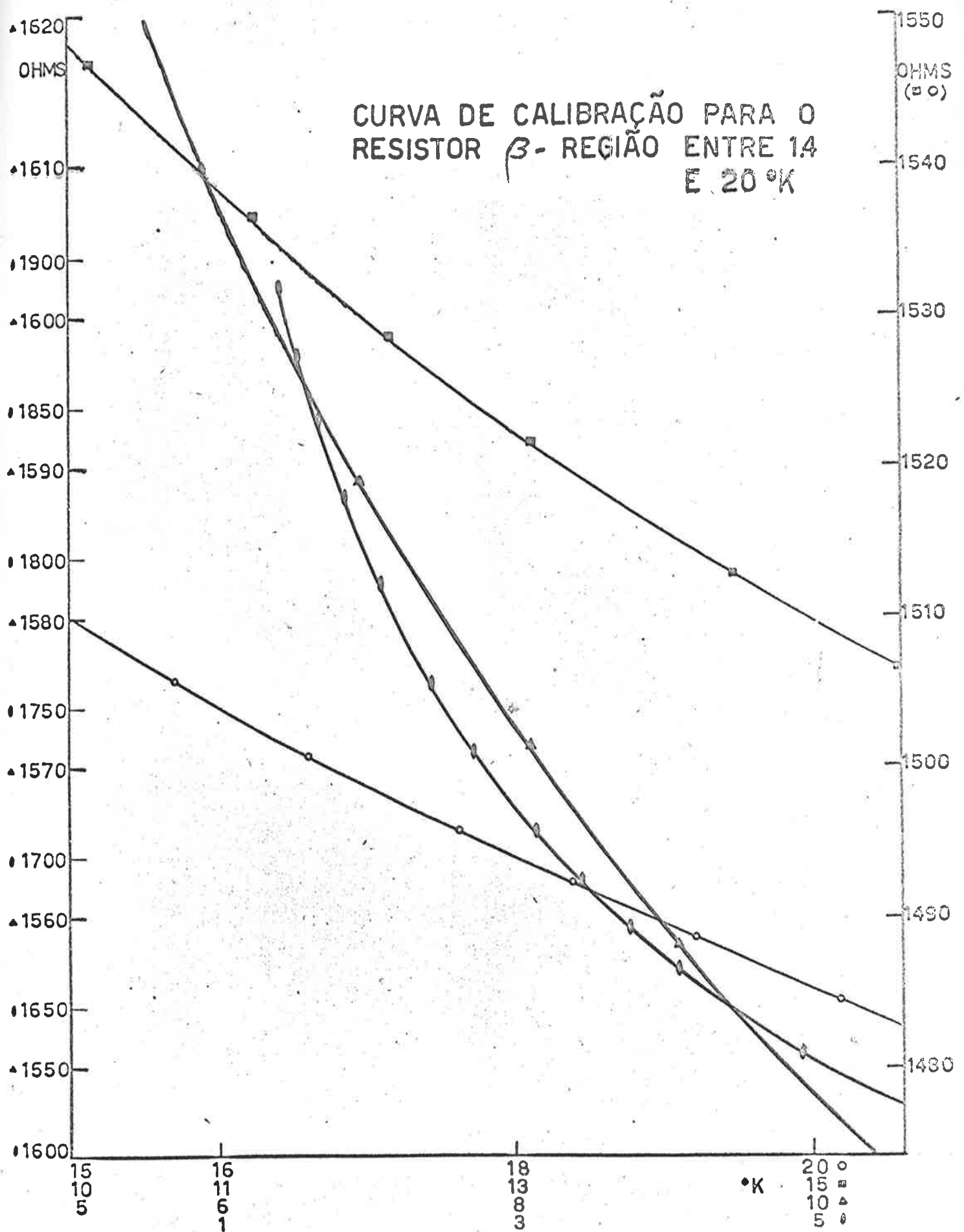
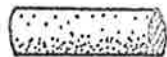


FIG 3-9

resistor original



fios de manganina



extremidades recobertas com tinta coloidal de prata



RESISTOR COM CONTATOS AMPLIADOS

FIG. 7

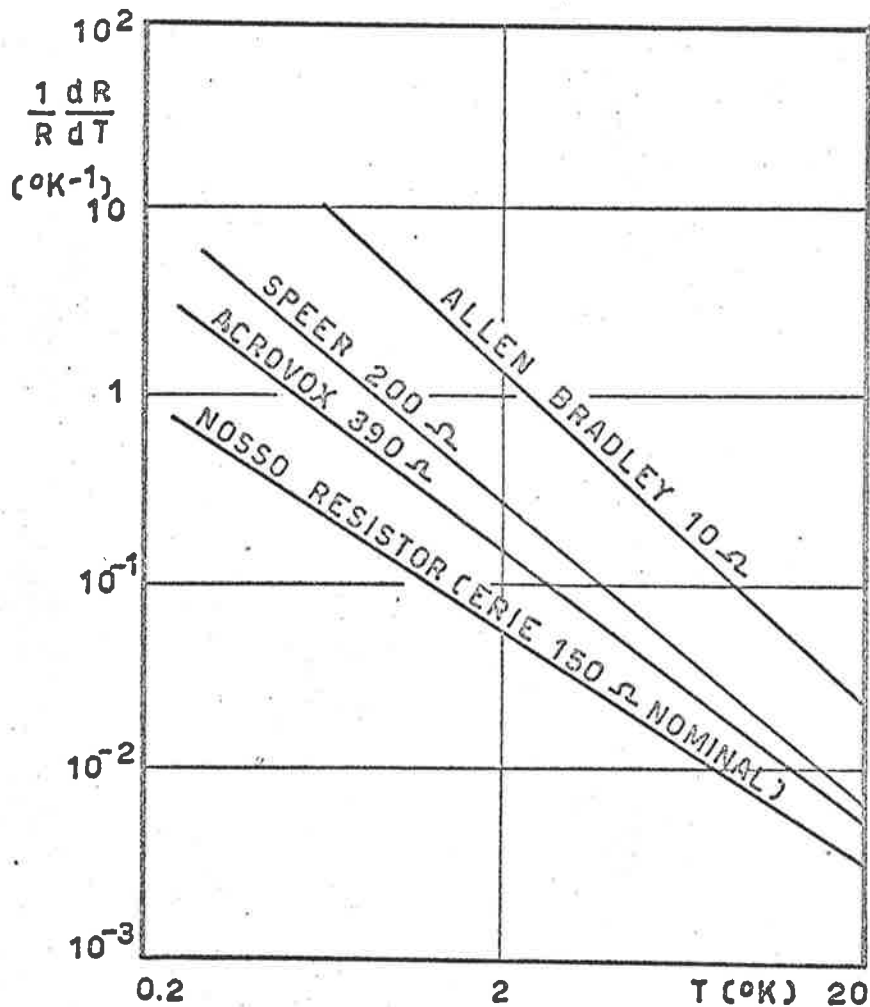


FIG. 4

VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DE ALGUNS RESISTORES COM A TEMPERATURA

10⁵
Ohms

CURVAS RXT PARA ALGUNS TERMÔMETROS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

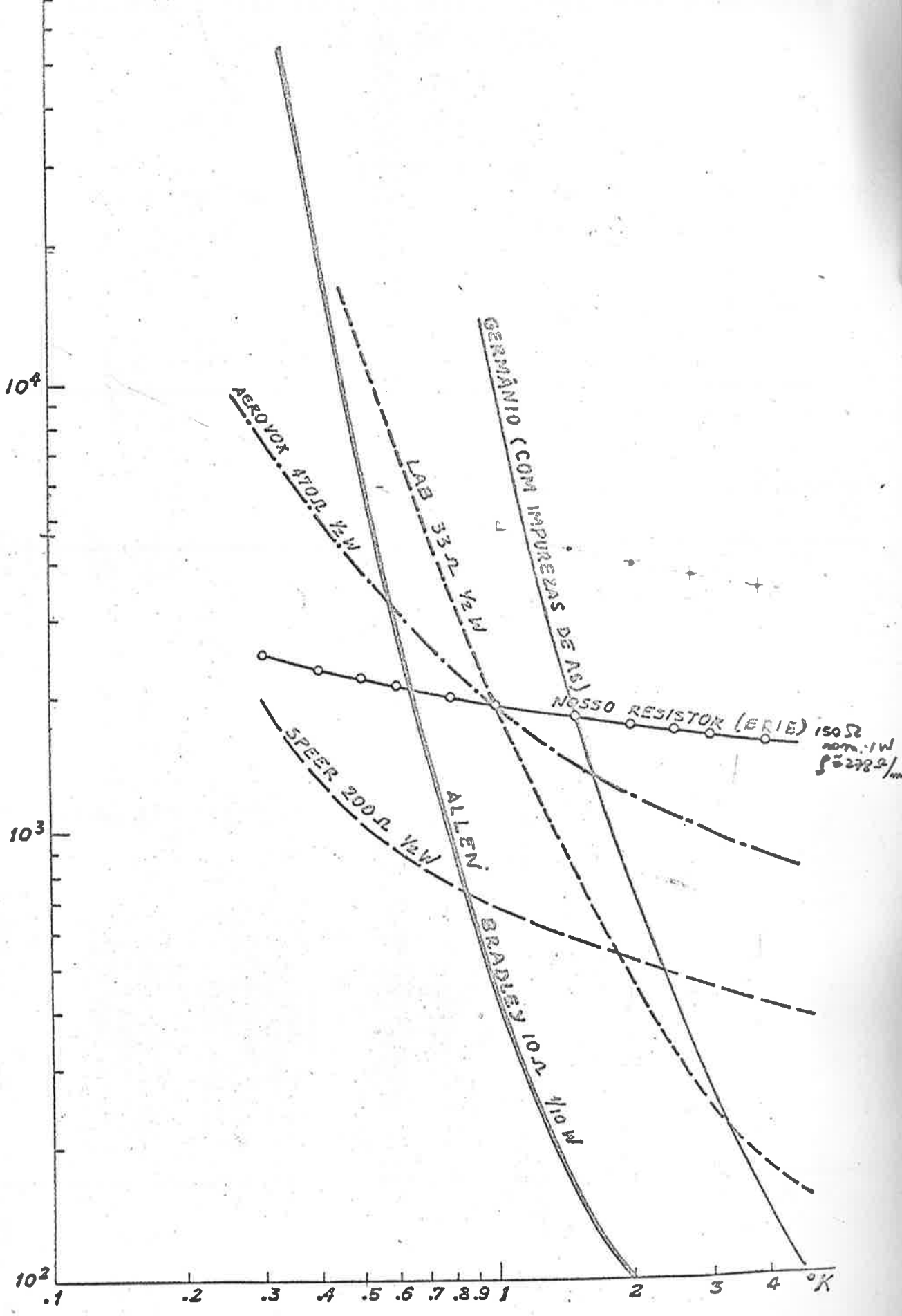


FIG. 5

10⁵
Ohms

CURVAS RXT PARA ALGUNS TERMÔMETROS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

10⁴

10³

10²

.1 .2 .3 .4 .5 .6 .7 .8 .9 1 2 3 4 °K

ACROVOT 470Ω 1/2W

LAB 33Ω 1/2W

GERMÂNIO (COM IMPUREZAS DE AS)

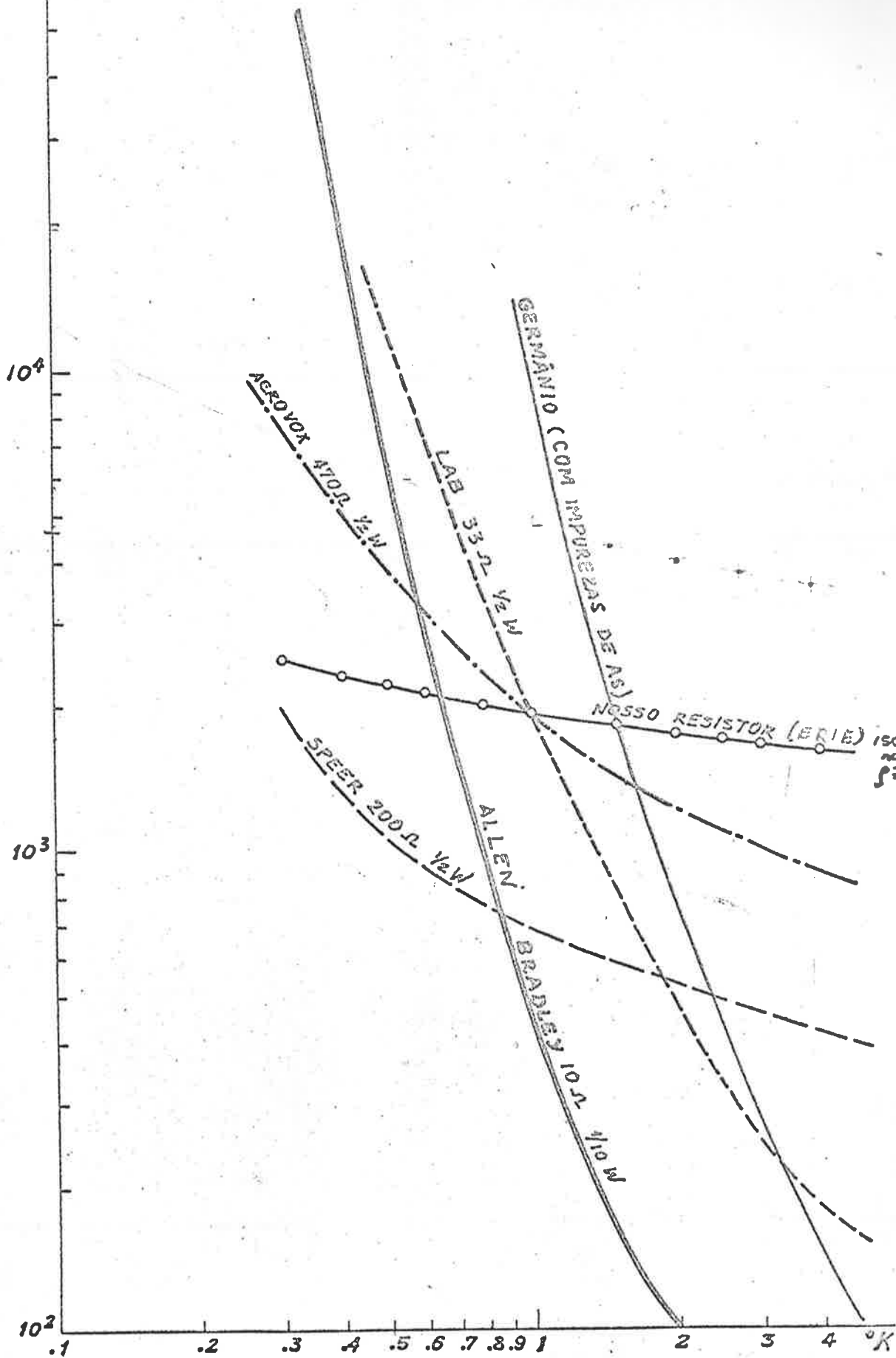
NOSSO RESISTOR (ERIE) 150Ω
nom.: 1W
5-272Ω

SPEER 200Ω 1/2W

ALLEN

BRADLEY 10Ω 1/10W

FIG. 5



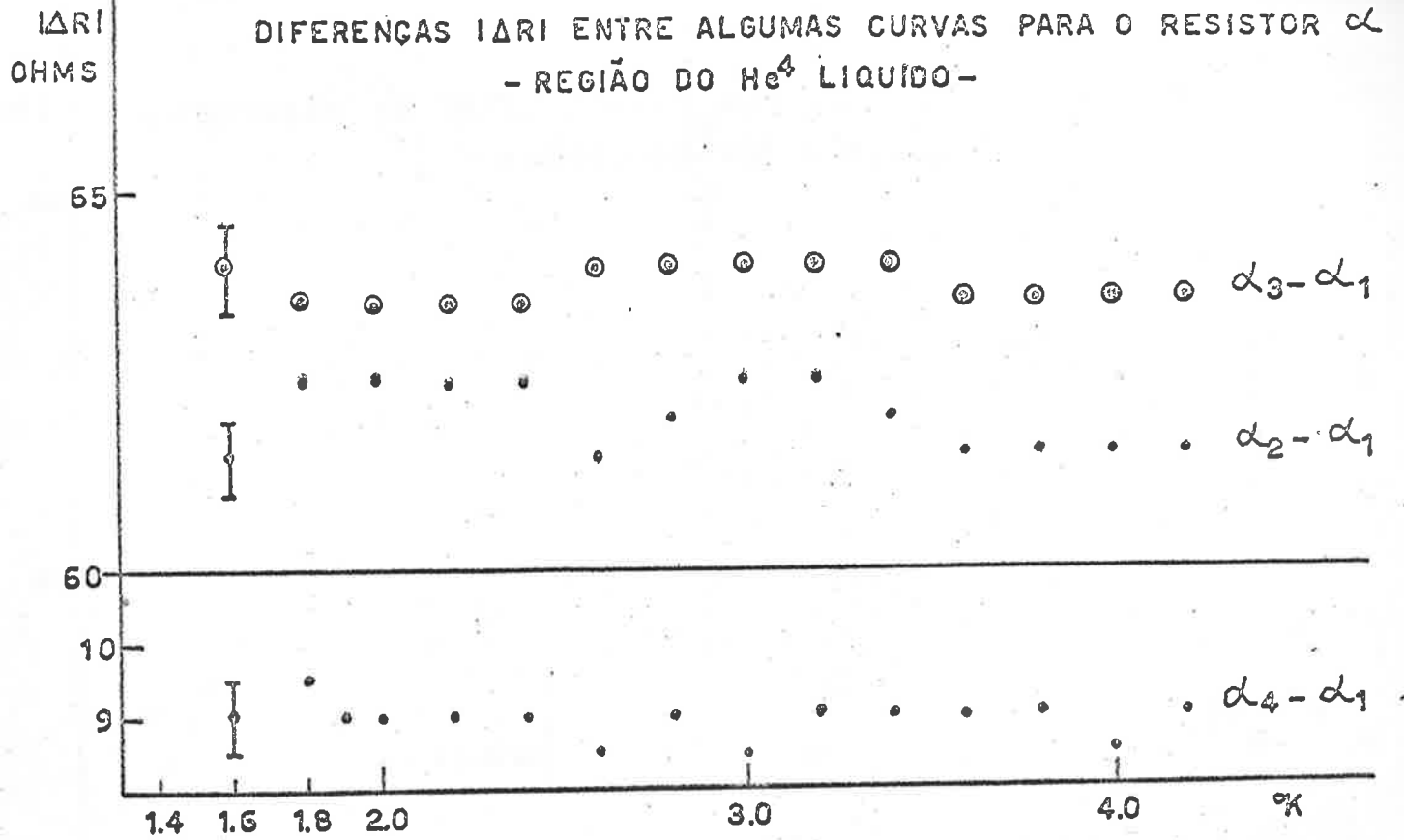


FIG. 6-1

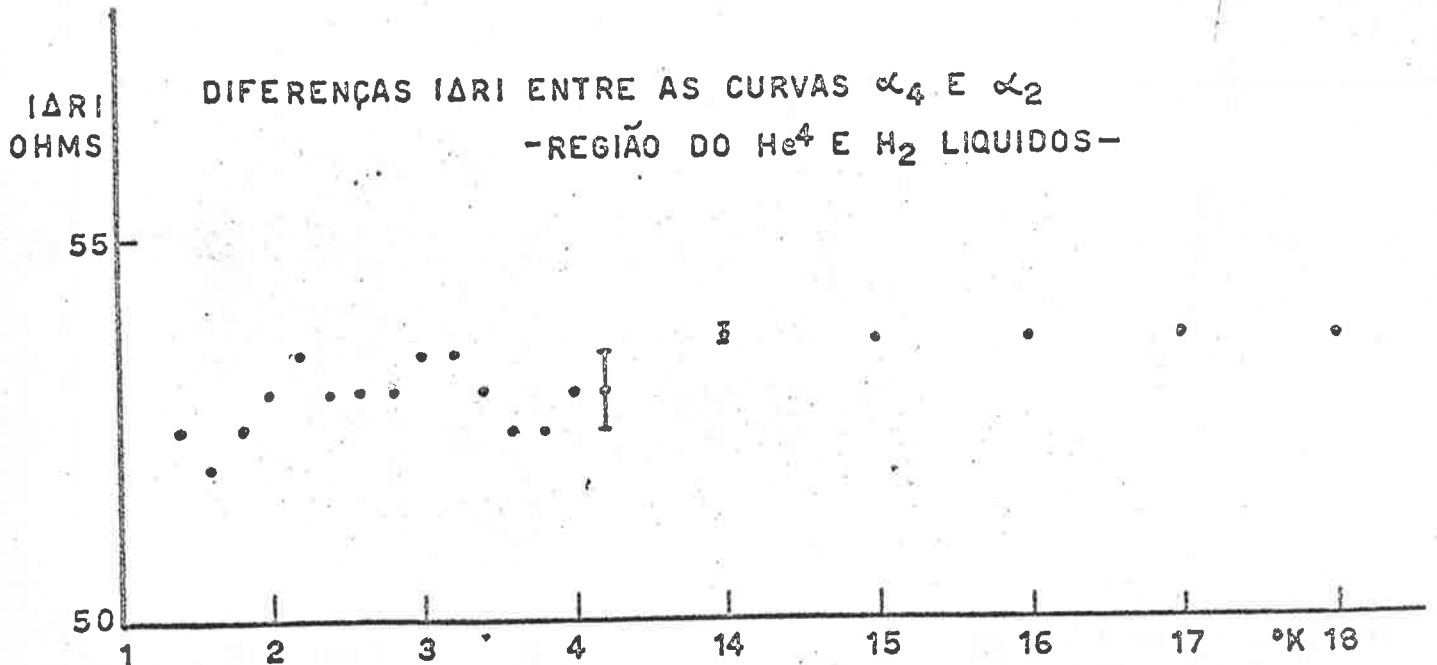


FIG. 6-2

ΔR
OHMS

DIFERENÇAS ΔR ENTRE CURVAS RXT PARA O RESISTOR β
- REGIÕES DO He^4 E H_2 LIQUIDOS -

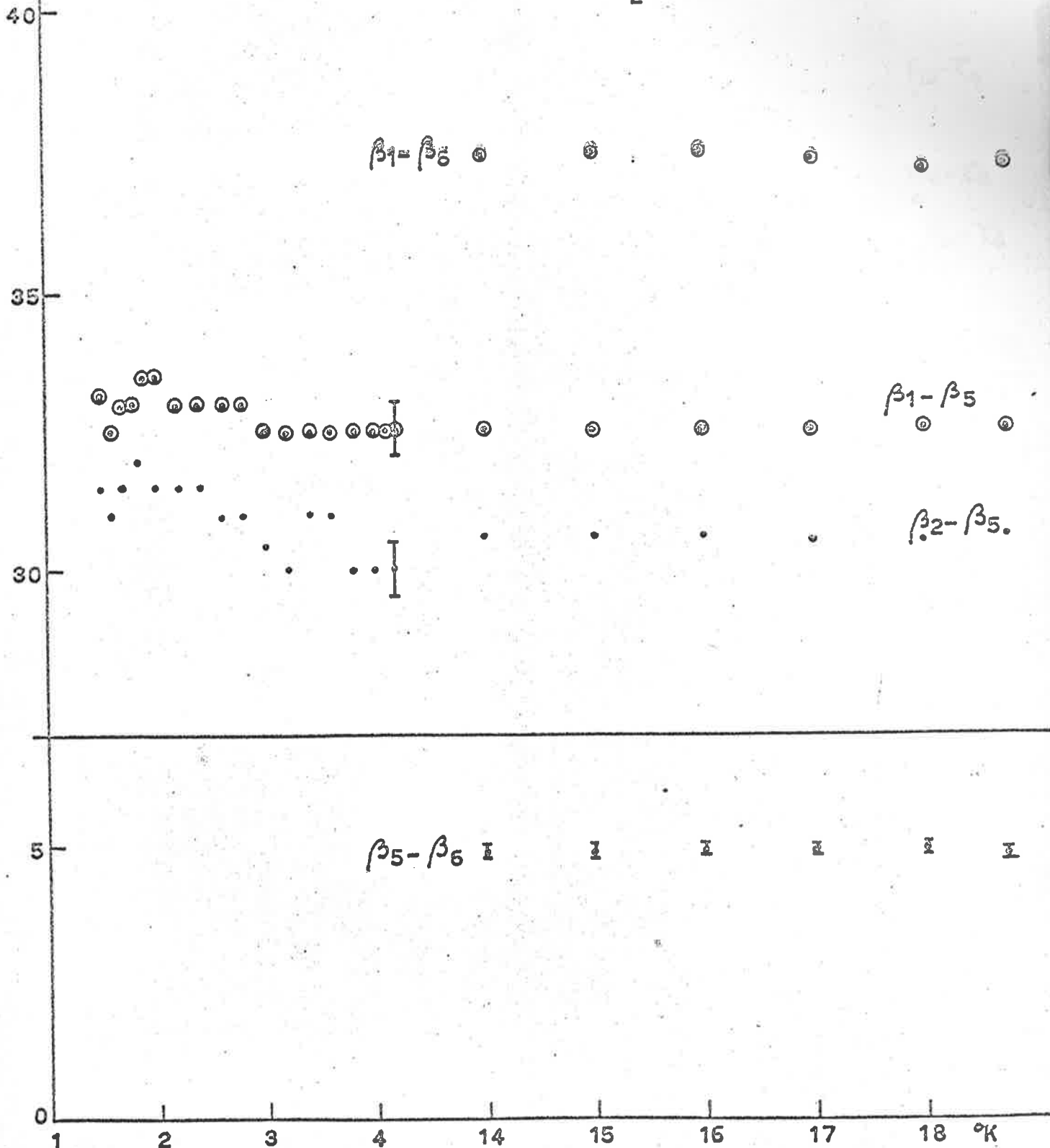


FIG. 6-3

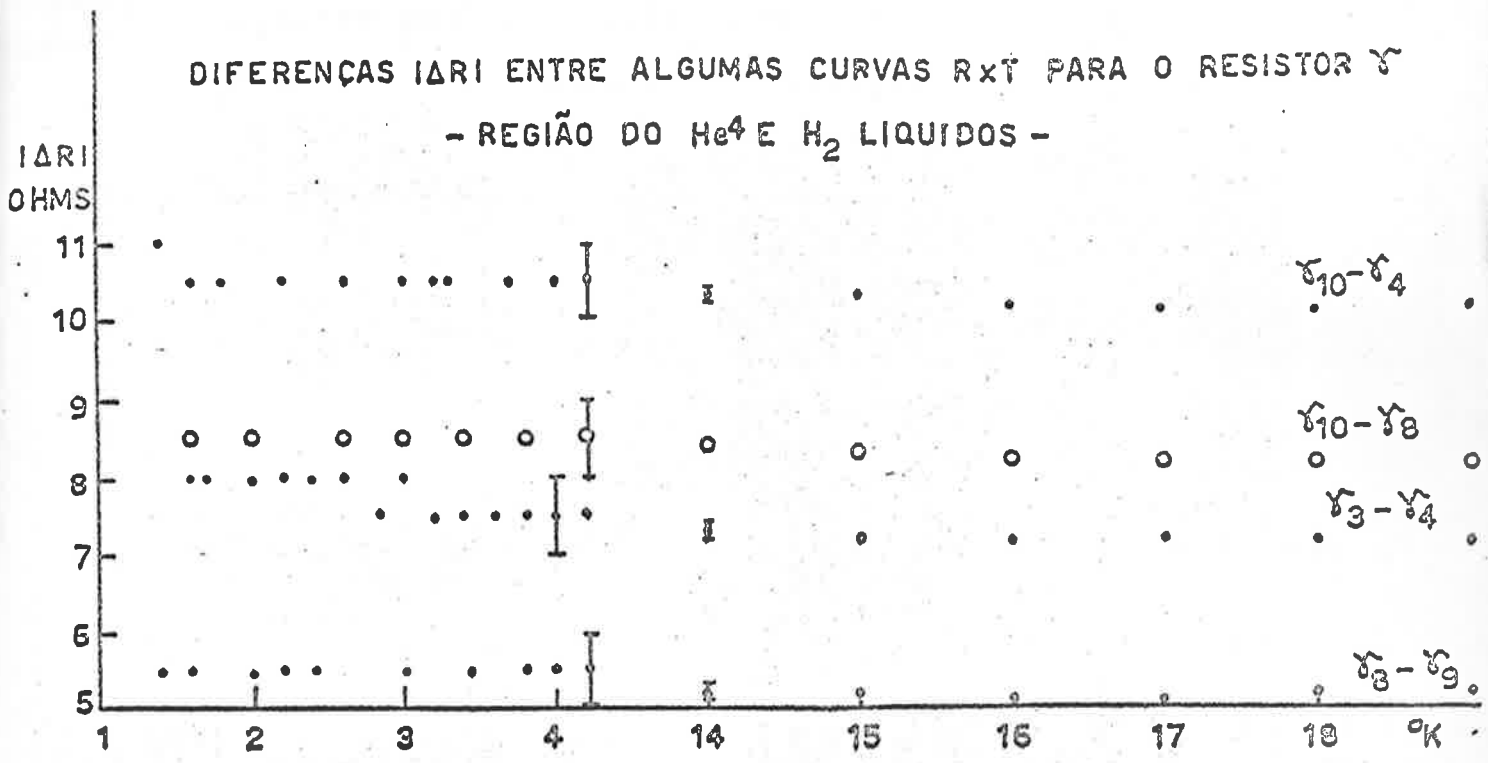


FIG. 6-4

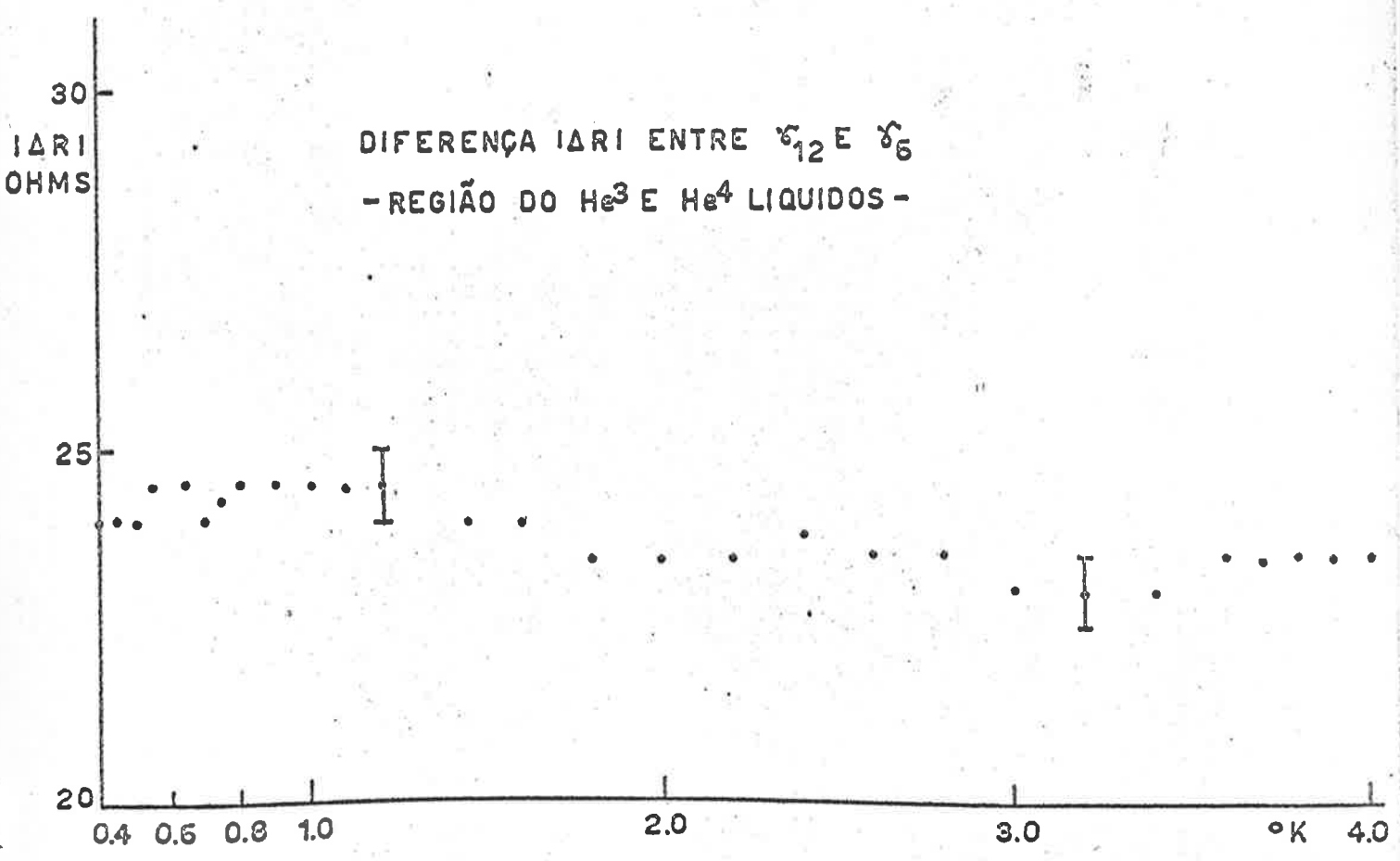


FIG. 6-5

ΔRI
OHMS

GRÁFICO DOS ΔRI ENTRE CURVAS R_XT PARA O RESISTOR δ
- REGIÃO DO He⁴ LIQUIDO -

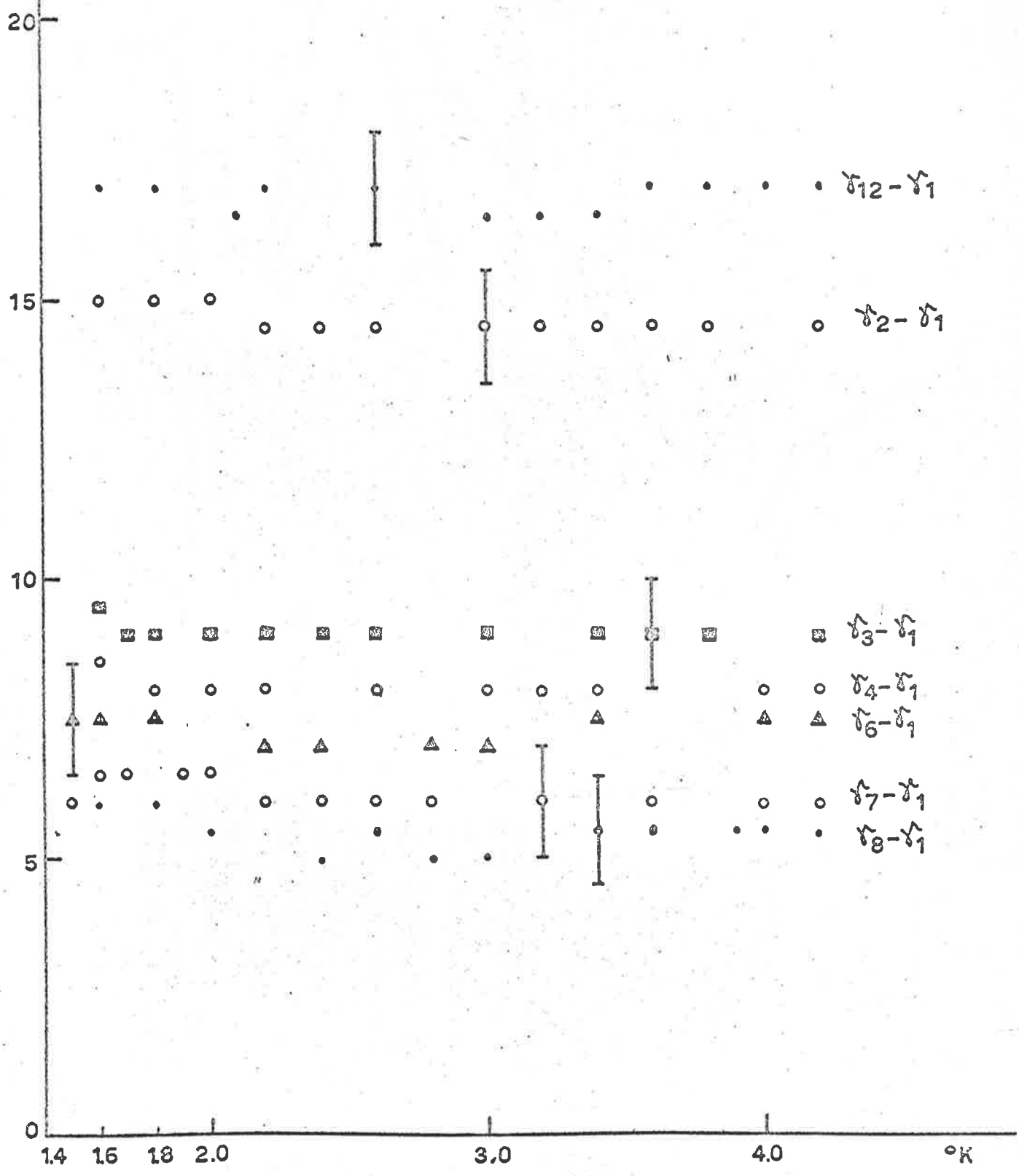


FIG. 6-6

OHMS

○ 1325
▲ 1375

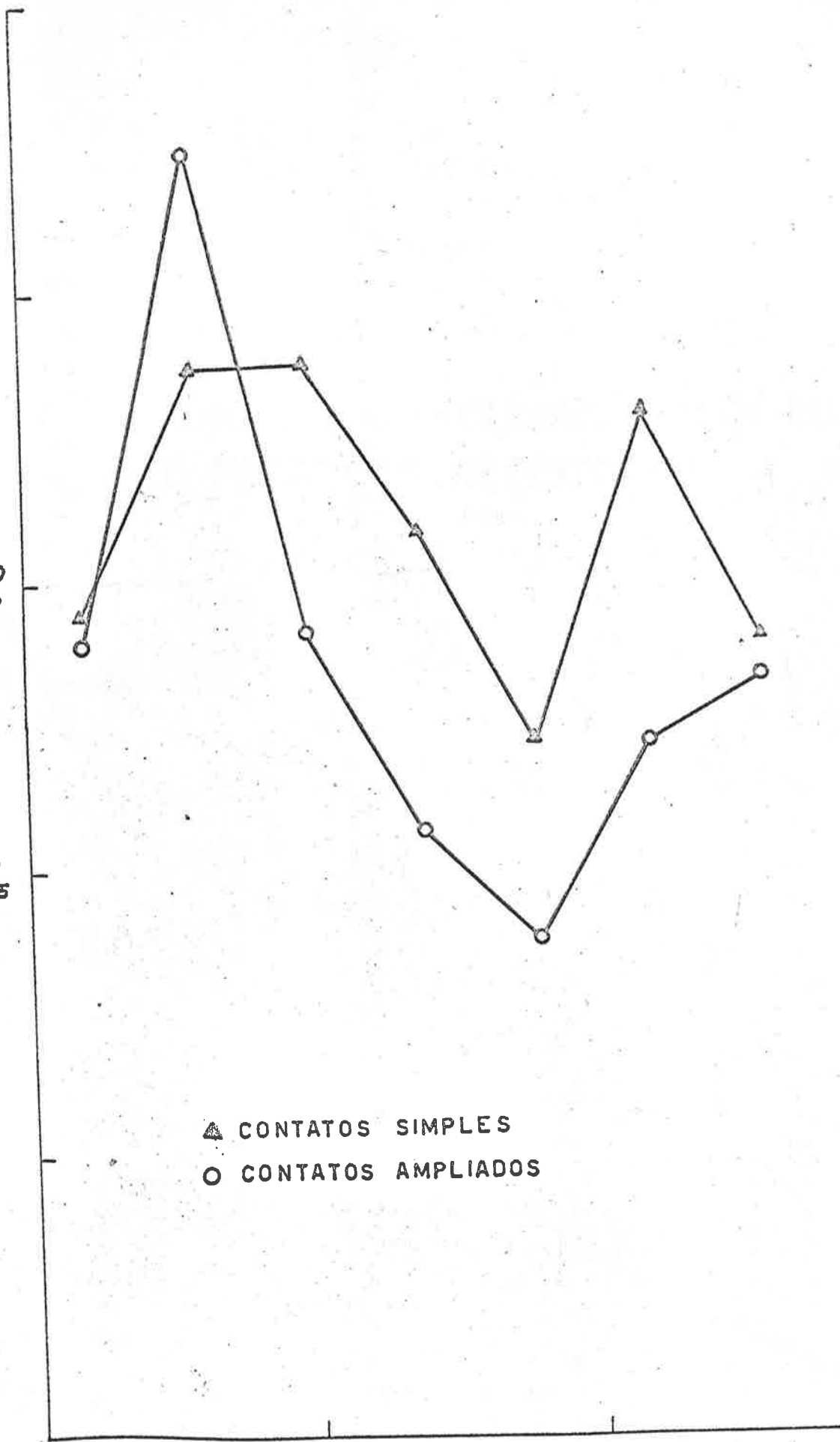
○ 1320
▲ 1370

○ 1315
▲ 1365

▲ CONTATOS SIMPLES
○ CONTATOS AMPLIADOS

CICLAGEM TÉRMICA

FIG. 8



R

VARIAÇÃO DA INCLINAÇÃO DAS CURVAS
R x T PARA OS RESISTORES α , β E γ

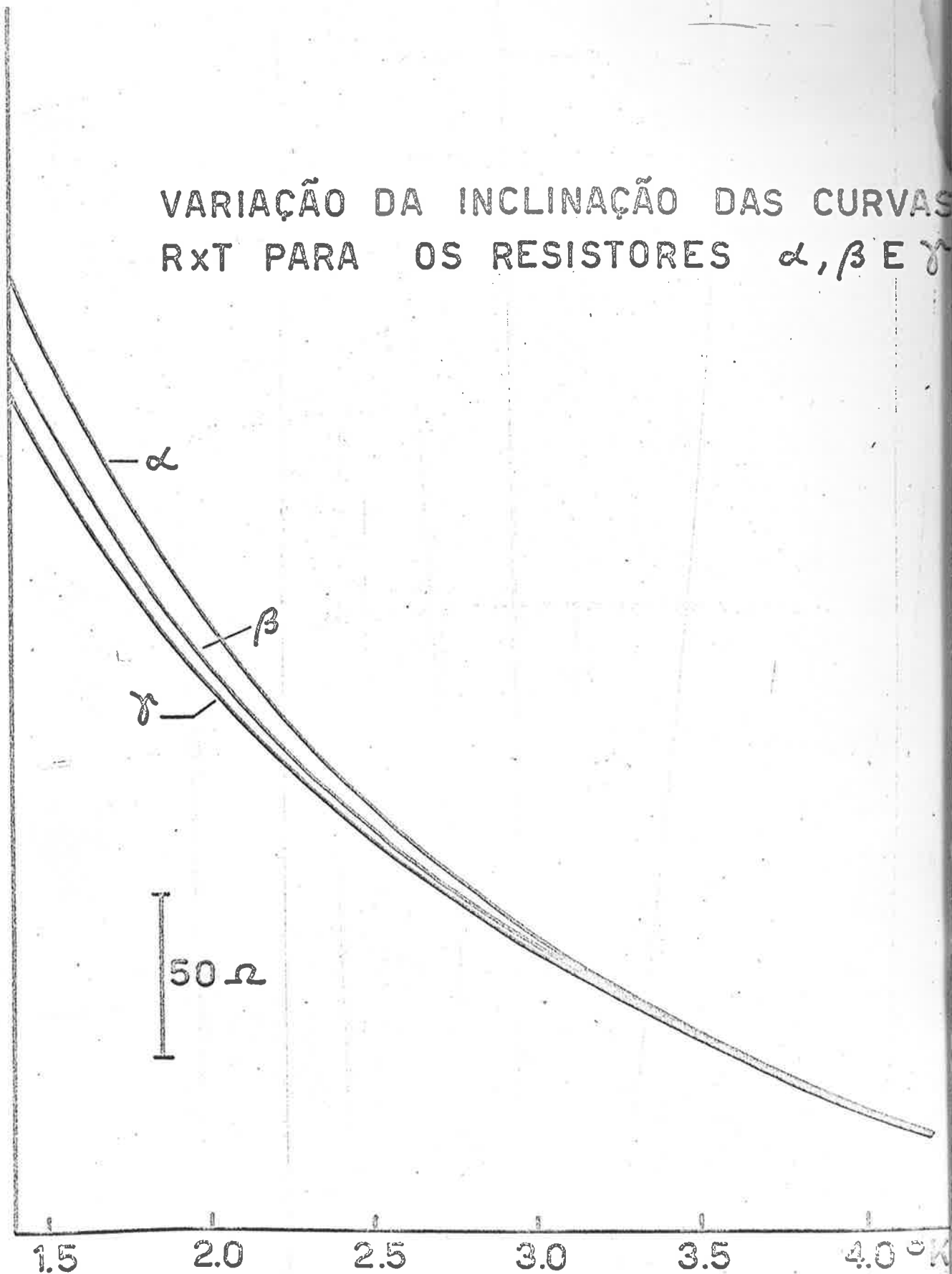


FIG. 9