

TERMOMETRIA DE BAIXAS TEMPERATURAS

1. Introdução

Medidas de temperatura são feitas através da *grandeza termométrica* – uma propriedade da matéria que é função da temperatura. Se uma relação entre essa grandeza e a temperatura, baseada nas leis fundamentais da física, for considerada confiável, o termômetro é chamado de *termômetro primário* e não necessita de calibração. Nos casos em que o termômetro precisa de calibração, ele é chamado de *secundário*.

Termômetros primários são geralmente difíceis de trabalhar e empregados principalmente nos laboratórios metrológicos. Termômetros secundários devem ser calibrados através de um termômetro primário ou através de pontos fixos tais como as temperaturas de ebulição e fusão de substâncias. Termômetros secundários são comumente mais fáceis de usar e mais sensíveis que os primários.

Um parâmetro relevante nas medidas de temperatura é a *sensibilidade* do termômetro, dG/dT , onde G é a grandeza termométrica e T a temperatura. Na grande maioria dos termômetros, a sensibilidade varia com a temperatura.

A Fig. 1.1 ilustra os intervalos de temperatura cobertos por alguns termômetros. Conforme mostra a figura, não só a temperatura que os termômetros são capazes de medir, como a amplitude do intervalo de temperatura, dependem do tipo de termômetro. Nos limites do intervalo de temperatura, o termômetro simplesmente perde sensibilidade. Por exemplo, um termômetro de resistividade de Pt decresce a $\sim 0,13\%$ da resistividade à temperatura ambiente a ~ 20 K, mas somente a $\sim 0,01\%$ a 10 mK.

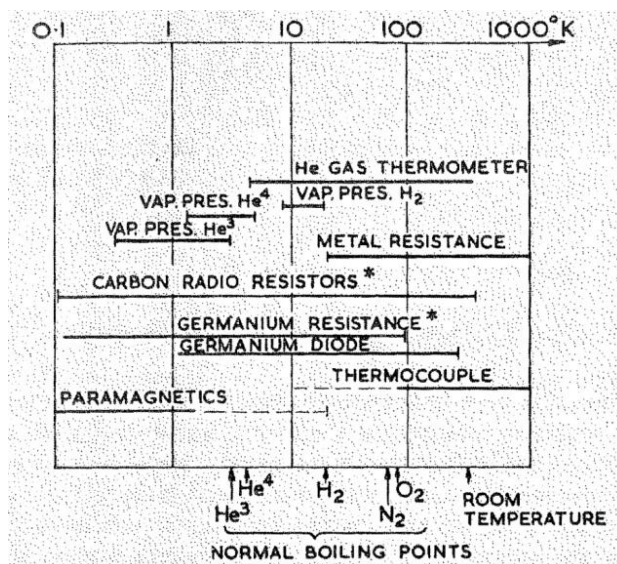


Figura 1.1. Intervalos de pressão cobertos por alguns tipos de termômetro. Nenhum dos termômetros apresenta a mesma sensibilidade em todo o intervalo de temperatura.

Um bom termômetro para baixas temperaturas deve apresentar várias qualidades:

1. reprodutibilidade e alta sensibilidade;
2. amplo intervalo de operação e baixa sensibilidade a perturbações tais como campos magnéticos e elétricos;

3. tempo de resposta rápido do sensor e do sistema de leitura;
4. na temperatura muito baixa, o calor introduzido pelo termômetro deve ser tão baixo quanto possível de modo a não produzir sobreaquecimento local, alterando a temperatura que se quer medir.

A seguir, são descritos diversos tipos de termômetros empregados em baixas temperaturas.

2. Termômetro de gás

Um termômetro de gás é de grande utilidade em um laboratório de baixas temperaturas e um único instrumento pode medir temperaturas no intervalo entre 4 e 90 K com precisão de 1%.

Termômetros a gás são mais convenientemente usados no *modo de volume constante*. Hélio é normalmente empregado nesses termômetros por poder ser tratado, em boa aproximação, como um gás ideal, e permanecer na fase gasosa até temperaturas próximas a 4,2 K. Um termômetro de construção simples é mostrado na Fig. 2.1. Consiste de um bulbo metálico, A, conectado por um tubo capilar de pequeno volume a um medidor de pressão. O sistema é enchido com hélio à

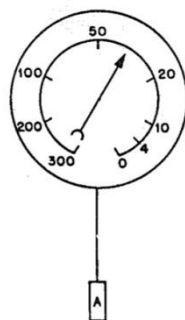


Figura 2.1. Termômetro de gás simples de volume constante de leitura direta.

temperatura ambiente e à pressão atmosférica, e a temperatura do bulbo calculada a partir de leituras de pressão empregando-se a equação de estado de um gás ideal

$$PV = NRT \quad (2.1)$$

onde P é a pressão, V é o volume do bulbo (constante) N é o número de mols (constante), R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura absoluta. Termômetros de volume constante podem ser calibrados em apenas duas temperaturas uma vez que T é diretamente proporcional a V .

Um outro termômetro de volume constante é mostrado na Fig. 2.2. O bulbo, B, de volume conhecido, contém hélio e se comunica, através de um capilar, com

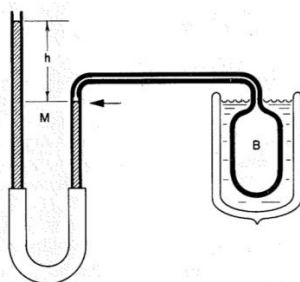


Figura 2.2. Termômetro de gás de volume constante com manômetro de mercúrio.

um manômetro de mercúrio, M, cujos braços verticais são ligados por um tubo em U flexível. Na temperatura a ser medida, a altura do braço móvel (à esquerda) é ajustada de forma tal que a superfície do mercúrio no outro braço situe-se na marca indicada pela seta no desenho. A diferença em altura das colunas de mercúrio é então uma indicação da pressão do gás no bulbo. Se, como no manômetro anterior, hélio for empregado, a calibração do termômetro pode ser feita em apenas duas temperaturas e a altura da coluna de mercúrio do braço esquerdo do manômetro será uma função linear da temperatura do gás.

Se medidas de precisão com manômetros de volume constante forem necessárias, correções devem ser feitas. Em primeiro lugar, porque nem todo o gás fica numa mesma temperatura ao se realizar a medida. Normalmente, o volume de gás no capilar que liga o bulbo ao manômetro permanece numa temperatura mais alta do que aquela no bulbo. Segundo, porque a dependência entre P, V e T para hélio não é exatamente seguida pela equação de estado de um gás ideal. Rigorosamente, a equação a ser usada é

$$PV = N[RT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots] \quad (2.2)$$

onde B e C – os *coeficientes de virial* – dependem da temperatura.

Uma primeira correção de temperatura que leva em conta a Eq. 2.2 e as diferenças de temperatura do gás entre o capilar e no bulbo, é descrita no livro de A. C. Rose-Innes (*The English University Press, LTD, London, 1964*) páginas 84 a 87. Correções ainda mais rigorosas são também descritas nesse livro, nas páginas 87 a 90.

3. Termometria de pressão de vapor

Uma grandeza termométrica muito comumente usada na medida de temperaturas criogênicas é a pressão de vapor de elementos sólidos ou líquidos, especialmente a pressão de vapor dos líquidos criogênicos hélio, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Em certos intervalos de temperatura, a pressão de vapor desses líquidos depende fortemente da temperatura. Portanto, termômetros de pressão de vapor são capazes de altas sensibilidades.

Medidas de temperatura por termometria de pressão de vapor consistem meramente em medir a pressão do vapor de um líquido (ou sólido) em equilíbrio com seu próprio vapor e relacionar essa pressão à temperatura. Felizmente, a pressão de vapor de muitas substâncias em função da temperatura pode ser encontrada em tabelas de grande precisão numa ampla faixa de temperaturas, mesmo as criogênicas, o que confere alta confiabilidade a esta modalidade de termometria.

A Fig. 3.1 mostra dois arranjos para medida de baixas temperaturas. O esquema da Fig. 3.1.a é adequado para determinar a temperatura de um objeto

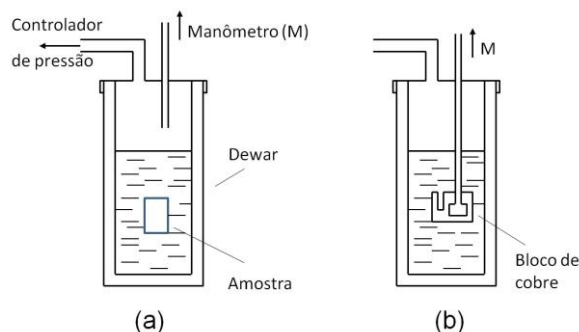


Figura 3.1. Dois métodos comuns empregados em termometria de pressão de vapor.

(representado pelo retângulo) mergulhado no líquido criogênico. A pressão no dewar, medida com o manômetro, pode ser reduzida abaixo da pressão atmosférica, com uma bomba de vácuo, ou deixada aumentar pelo fluxo de calor vindo do meio externo quando se fecha hermeticamente o recipiente. Quando o líquido entra em equilíbrio com seu próprio vapor, a pressão é lida no manômetro e relacionada com a temperatura por meio de tabelas. Este é um dos métodos mais comuns de medida de baixas temperaturas, mas pode ser mais aperfeiçoado. Lembremos inicialmente que a temperatura ao longo do volume do líquido não é a mesma da superfície. Abaixo da superfície de um líquido no ponto de ebulição, a pressão é maior que a atmosférica devido à pressão hidrostática. Conseqüentemente, a temperatura do objeto mergulhado no líquido (retângulo da Fig. 3.1.a) é ligeiramente maior que a da superfície. Como a razão de mudança de temperatura com a pressão cresce com o decréscimo de temperatura, a correção se torna mais importante em baixas temperaturas.

Consideremos que hélio seja o líquido criogênico do dewar da Fig. 3.1.a e chamemos de T_S a temperatura da superfície do líquido no ponto de ebulição. A Fig. 3.2, ilustra o percentual em que T_S é excedida, num ponto 10 cm abaixo da superfície do líquido, em função de T_S . Como pode ser visto na figura, a correção chega a um máximo de 0,5% para um valor de T_S ligeiramente

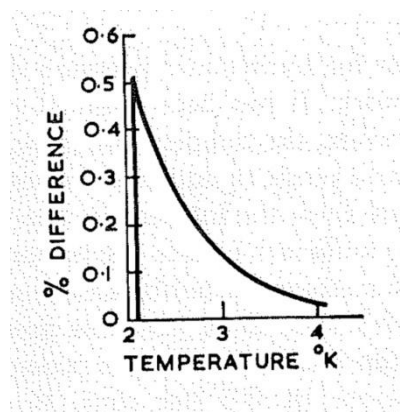


Figura 3.2. Efeito da pressão hidrostática em hélio líquido. Mudança percentual da temperatura num um ponto 10 cm abaixo da superfície de hélio em ebulição em função da temperatura da superfície.

maior que 2 K. Evidentemente, para profundidades maiores que 10 cm, a correção, para uma mesma T_S , será maior do que aquela indicada no gráfico, devido ao aumento da pressão hidrostática.

O máximo da Fig. 3.2 é o que chamamos de *ponto lambda* ($T_S = 2.17$ K) e, abaixo dele, hélio líquido tem uma condutividade extremamente alta, resultando numa mesma temperatura em todas as profundidades. Abaixo desse ponto, portanto, nenhuma correção na temperatura do líquido é necessária.

Voltando à Fig. 3.1, se o banho criogênico estiver contaminado com outro líquido (nitrogênio com oxigênio, por exemplo) a determinação de temperatura através da pressão de vapor do próprio banho não se torna prática. Teria que se saber qual a natureza dos contaminantes e qual sua proporção, o que em geral se desconhece. Neste caso, o arranjo da Fig. 3.1.b pode ser usado para medidas precisas. Emprega-se um bloco de cobre oco com uma cavidade interna com uma certa quantidade de uma substância pura – a *substância termométrica* – que se liquefaz à temperatura do banho. Devido a alta condutividade do cobre, a

temperatura da substância é a mesma do banho. A medida da pressão de vapor da substância é feita por um manômetro que se conecta com a cavidade através de um tubo. Assim, uma vez determinada a temperatura da substância, estará também determinada a temperatura do banho. Pequenas cavidades adicionais no bloco de cobre permitem a inserção de resistores ou outros dispositivos de medida de temperatura para calibração.

Uma desvantagem do método de pressão de vapor é o intervalo de temperatura relativamente limitado em que cada substância termométrica pode ser usada. Em princípio, isso se estende a todo intervalo de temperatura no qual a substância tem uma pressão de vapor mensurável e um calor latente adequado para que seja mantido o equilíbrio entre a fase condensada (sólida ou líquida) e a fase vapor na temperatura de equilíbrio. Na prática, entretanto, a temperatura mais baixa é normalmente fixada pela menor pressão de vapor que pode ser medida de forma conveniente. Normalmente, o alcance se estende, aproximadamente, desde o ponto triplo até o ponto crítico da substância. Hélio é uma exceção, pois não se solidifica sob sua própria pressão de vapor. Portanto, não tem ponto triplo. A Fig. 3.3 dá uma ideia aproximada dos intervalos de temperatura mensuráveis por termometria de pressão de vapor usando diferentes substâncias termométricas.

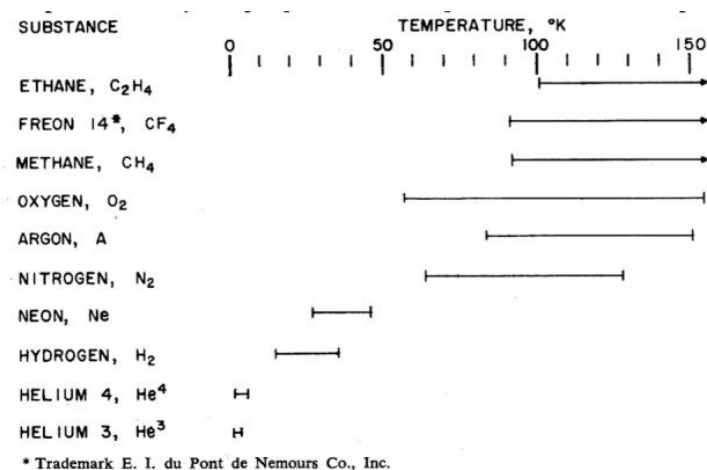


Figura 3.3. Intervalos de temperatura mensuráveis por termometria de pressão de vapor usando várias substâncias termométricas. (McClintock, p.77).

Como mencionado acima, o emprego de termometria de pressão de vapor é limitado pelo relativamente curto intervalo de temperatura capaz de ser medido (ver Fig. 3.3) e outras técnicas tem que ser usadas. Felizmente, contudo, para uma grande parte do trabalho em criogenia, as temperaturas mais interessantes são aquelas próximas ao ponto ebulição normal do líquido, e essas temperaturas são sempre acessíveis aos termômetros de pressão de vapor.

4. Termopares

O funcionamento os termômetros de termopar é baseada no efeito Seebeck – a existência de uma corrente elétrica num circuito fechado de dois fios de metais dissimilares cujas junções estejam em temperaturas diferentes. O fluxo de corrente nessas condições implica na existência uma diferença de potencial no circuito – o *potencial termoelétrico* – que é dependente da diferença de temperatura entre as duas junções e que aumenta com o aumento dessa diferença.

Um arranjo simples de um termômetro de termopar é exemplificado na Fig. 4.1. Os metais diferentes são representado por A e B. A junção chamada *de referência* está a 0 a°C (mistura gelo-água à pressão atmosférica) e a outra junção, a *junção de teste*, encontra-se em contato térmico com o objeto, ou no ambiente, a medir. Dois fios (normalmente de cobre) conectam o termopar a um voltímetro de alta impedância para a medida do potencial termoelétrico. Dependendo do experimento, ao invés da mistura gelo-água, emprega-se outros meios refrigerantes da junção de referência.

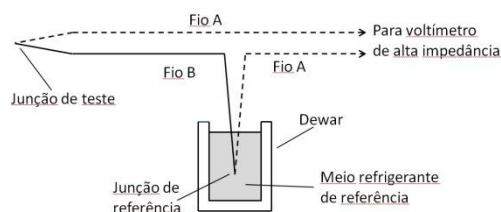


Figura 4.1. Termopar com referência a 0° C.

Termopares de junções metálicas apresentam as seguintes vantagens:

- são sensores de dimensões reduzidas, o que permite posicionar o sensor com precisão no local a medir;
- o aparato experimental é simples e as medidas são feitas com facilidade;
- o termômetro tem baixa capacidade térmica e não é comumente sensível a campos elétricos ou magnéticos;
- as medidas não envolvem a energização elétrica do sensor, evitando a geração de calor;
- as medidas são reproduzíveis.

O potencial termoelétrico de dois termopares é mostrado na Fig. 4.2. Infelizmente, a taxa da mudança do potencial termoelétrico, dE/dT , denominada de *poder termoelétrico*, tende para zero quando a temperatura a medir se aproxima de zero. Portanto, a sensibilidade de termopares torna-se muito pequena em temperaturas muito baixas. Mesmo assim, termopares, devido a sua simplicidade,

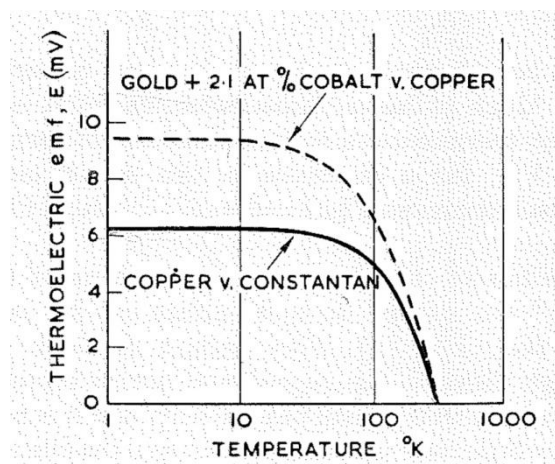


Figura 4.2. Potencial termoelétrico para termopares cobre-constantan e cobre vs liga de ouro com cobalto na proporção atômica de 2,1%. (Junção de referência a 273 K).

são comumente usados para indicações rápidas de temperatura.

Gráficos de poder termoelétrico de outros termopares são mostradas na Fig. 4.3. A reduzida sensibilidade para a medida de temperaturas muito baixas é evidente nos gráficos para os pares Au + 2,1 % Co vs Cu, e Cu vs constantan. Neste último, na temperatura de 20 K, o poder termoelétrico é, aproximadamente, 6 $\mu\text{V}/\text{K}$. Portanto determinações precisas de temperatura implicam na medida de pequenas tensões. Entretanto, este tipo de medida não apresenta dificuldades incontornáveis, apenas procedimentos cuidadosos. Termopares cobre-constantan são usados como termômetros padrão em temperaturas tão baixas quanto 10 K.

Recentemente, novos tipos de termopares foram desenvolvidos em que as medidas se estendem à região de mK. Eles contém pequenas proporções do dopante magnético Fe, e o poder termoelétrico de dois desses termopares está também representado na Fig. 4.3.

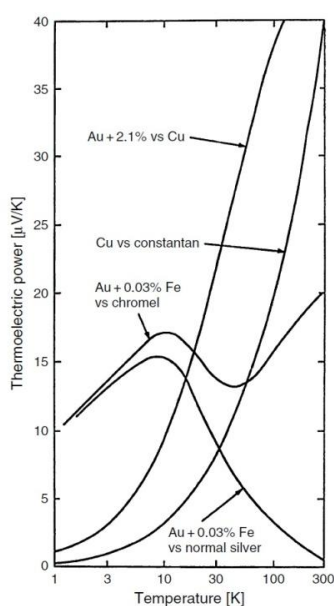


Figura 4.3. Poder termoelétrico de alguns pares de metais.(A curva que indica Au + 2.1% vs Cu corresponde, em realidade, a Au + 2.1% Co vs Cu).

Termopares cobre-constantan são comumente usados, mas se a junção de referência for mantida a 273 K, somente valores aproximados da temperatura abaixo de 100 K podem ser medidos a não ser que medidas de alta precisão do potencial termoelétrico sejam conduzidas.

Termopares apresentam a vantagem de dar uma indicação contínua da temperatura. Assim, o equipamento de medida (geralmente um voltímetro de alta impedância) pode ser calibrado de modo a medir a temperatura diretamente. Tabelas tensão-temperatura estão disponíveis para um grande número de termopares. Portanto, não é geralmente necessário calibrar esses termômetros.

5.Termometria de resistência elétrica

Esta termometria é baseada na dependência da resistividade elétrica com a temperatura em metais, semicondutores e outros materiais resistivos. É a modalidade de termometria de baixa temperatura mais difundida e os sensores são geralmente encontrados comercialmente e tem baixo custo.

5.1 Resistores metálicos

A resistividade elétrica dos metais é função da temperatura e assim pode-se usar a resistência de fios e películas metálicas para medidas de baixas temperaturas. A Fig. 5.1.1 mostra como a resistência de três metais varia com a temperatura. Em altas temperaturas, a principal contribuição para a resistividade é o espalhamento de elétrons pela vibração da rede cristalina. A medida que a temperatura é rebaixada, a resistividade decresce de modo aproximadamente linear até cerca de um terço da temperatura de Debye (θ_D) do metal. Em temperaturas muito baixas, o espalhamento de elétrons pela vibração da rede se torna desprezível comparado com o espalhamento por impurezas e, como este último depende fracamente da temperatura, a resistividade se torna aproximadamente constante, o que implica numa pequena sensibilidade para as medidas de baixa temperatura. Essa resistividade "residual" decresce com o aumento da pureza do metal.

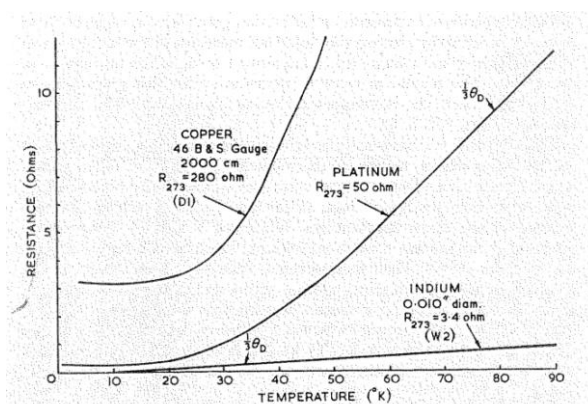


Figura 5.1.1. Resistência de alguns fios de metal usados como termômetros. O símbolo R_{273} é a resistência dos fios a 273 K.

Platina é comumente usada para termômetros de resistência que, com a devida sensibilidade do equipamento de medida, podem medir temperaturas de até uns 10 K. Platina é quimicamente estável e, devido a sua estrutura cúbica, tem expansão térmica isotrópica e não se torna internamente tensionada no processo de resfriamento o que contribui para a boa reprodutibilidade das medidas com esse metal. Termômetros de resistência de platina pura recozida tem alta acuidade e a Escala Internacional de Temperatura entre 90 e 900 K é definida com base nesses termômetros. A resistência da platina é aproximadamente linear para temperaturas acima de 60 K. Um gráfico de calibração com boa precisão pode ser construído no intervalo 60 – 300 K a partir de dois pontos com as temperaturas de nitrogênio líquido (77,3 K) e gelo em estado de fusão (273,2 K) unidos por uma reta. O erro máximo em temperatura para esse gráfico é cerca de 2%.

Na temperatura de 20 K, a sensibilidade das medidas de temperatura feitas com muitos metais é, tipicamente, de 1/5 daquela à temperatura ambiente. Esse o caso de cobre, ouro, prata e paládio, que são também usados em termômetros de baixa temperatura. Alguns metais de baixa dureza apresentam a vantagem de manterem uma razoável mudança na resistividade mesmo em temperaturas de 4 ou 5 K. Sódio, lítio, rubídio, cézio, potássio, tálio, gálio, bismuto, índio e chumbo são exemplos desses últimos. Os seis primeiros são quimicamente reativos, o que acarreta a dificuldade de construção e a baixa reprodutibilidade das medidas. Gálio funde na temperatura ambiente, necessitando ser encapsulado em vidro e sua

estrutura cristalina se modifica nos ciclos de liquefação e solidificação dificultando a reprodutibilidade das medidas. Bismuto e índio são talvez os mais passíveis de uso como termômetros e podem ser usados com sucesso entre 4 e 300 K. Chumbo se torna supercondutor em 7,2 K, o que, evidentemente, inibe seu uso em temperaturas menores que essa.

Ligas metálicas, em sua grande maioria, não são adequadas como termômetros para baixas temperaturas. Um poucas ligas, entretanto, cuja resistência muda suficientemente com temperatura em determinados intervalos, podem ser úteis. Esse grupo consiste de um metal puro com um pequena proporção de outro elemento. Um poucas ligas diluídas mostram um até então inexplicável mínimo na resistividade em baixas temperaturas. Por exemplo, cobre com uma pequena porcentagem de ferro, estanho, germânio, gálio ou arsênio exibem tal efeito. O aumento que ocorre em temperaturas abaixo desse mínimo torna possível medir temperaturas extremamente baixas. A Fig. 5.1.2 mostra a resistência elétrica de duas ligas (cobre com 0,056% de ferro, e ouro com 0,01% de ferro) em temperaturas abaixo de 30 K. Variando-se a quantidade e a natureza do elemento que em pequenas proporções compõe a liga, o mínimo de resistividade pode ser deslocado a diferentes temperaturas, de tal forma que é possível, em princípio, se preparar uma liga com a sensibilidade em temperatura no intervalo desejado. Entretanto, intensas observações na reprodutibilidade de termômetros feitos dessas ligas são necessárias para que eles se tornem confiáveis.

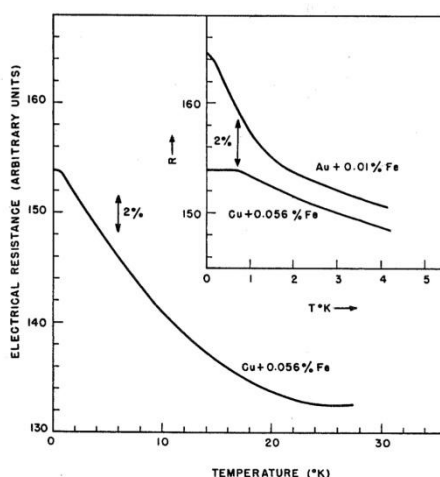


Figura 5.1.2. Resistência elétrica de duas ligas diluídas em baixas temperaturas. A seta vertical representa a mudança de resistência em 2%.

Ainda outras ligas cuja resistência elétrica se comporta com a temperatura diferentemente das ligas diluídas podem ser consideradas como termômetros. Constantan (Cu/Ni/Mn/Fe) e manganin (Cu/Mn/Ni) são exemplos. A resistividade desses materiais independe, acentuadamente, da temperatura a 273 K e no seu entorno – o que é justamente a razão de seu emprego em circuitos elétricos. Mostram, entretanto, em baixas temperaturas, um decréscimo contínuo de cerca de 0,1 por cento por grau. Por essa razão, essas duas ligas são muitas vezes usadas em baixas temperaturas.

5.2. Carbono, semicondutores e termistores de óxidos metálicos

Estes materiais também apresentam uma considerável mudança na resistência elétrica com a temperatura. Sua resistividade é bem mais alta que a dos

metais e regida por diferentes mecanismos. A dependência $R(T)$ é descrita pela lei de Mott

$$R = R_0 \exp(T_0/T)^n \quad (1)$$

onde n varia entre 0,25 e 0,6 e T_0 entre ~ 1 e ~ 100 K.

Resistores de carbono

Resistores de carbono, normalmente usados em circuitos elétricos, também podem ser empregados com sucesso como termômetros. A variação da resistência com a temperatura para diversos resistores de carbono no intervalo 0,3 – 300 K é mostrada na Fig. 5.2.1 A declividade negativa das curvas é resultante do material do resistor, que consiste em partículas de carbono unidas com cola. A resistência resultante é provavelmente a resistência de contato entre as partículas. Resistores de carbono, mesmo tendo o mesmo valor nominal, variam em suas características e torna-se necessário selecionar aqueles com as propriedades adequadas. Por exemplo, o resistor deve ter uma razoável variação de resistência na região de temperatura a ser medida. Como a resistência aumenta rapidamente com a queda de temperatura, deve-se ter o cuidado de se escolher um resistor cuja resistência não vá além de um limite razoável (10^7 ohms, digamos) na menor temperatura a medir.

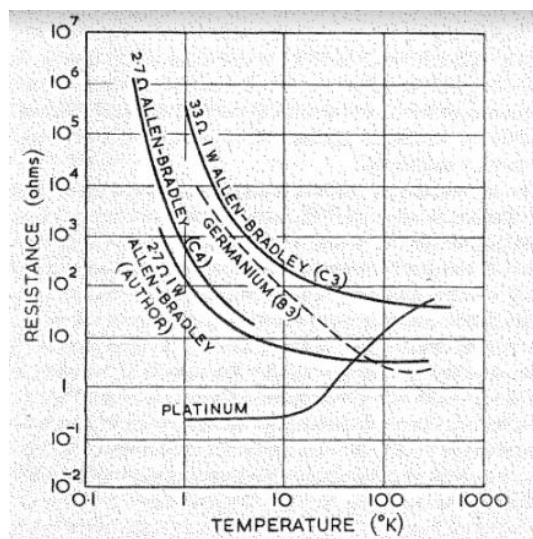


Figura 5.2.1. Dependências resistência-temperatura típicas para termômetros de resistência. Os resistores de carbono são fabricados pela Allen-Bradley. A curva para platina é mostrada para comparação.

Infelizmente, a relação resistência-temperatura pode variar um pouco toda a vez que o resistor é resfriado a partir da temperatura ambiente, embora a calibração não se altere se o resistor for mantido em temperaturas abaixo de 90 K. A mudança ocorre, provavelmente porque uma grande parte da resistência se origina no contato entre os grãos de carbono e, no resfriamento a baixas temperaturas tensões são induzidas que variam em cada ocasião. Se medidas precisas de temperatura forem necessárias, torna-se necessário recalibrar o termômetro cada vez que há resfriamento a partir da temperatura ambiente.

Filmes de carbono coloidal tem um comportamento semelhante a resistores de carbono como os discutidos acima embora não tendo grande reprodutibilidade nas medidas e a mesma resistência mecânica que esses últimos. Por outro lado,

tem baixíssima capacidade térmica e, por serem aplicados como uma pintura, possibilitam também uma baixíssima resistência térmica entre o filme e o objeto a medir.

Outro sensor muito útil é o termômetro de carbono vítreo (CGT – *carbon glass thermometer*) que opera entre ~ 1 K e a temperatura ambiente. Conforme mostra a Fig. 5.2.2, a curva $R(T)$ para um CGT (CG na figura) decresce mais rapidamente que a de um resistor de carbono (A-B na figura).

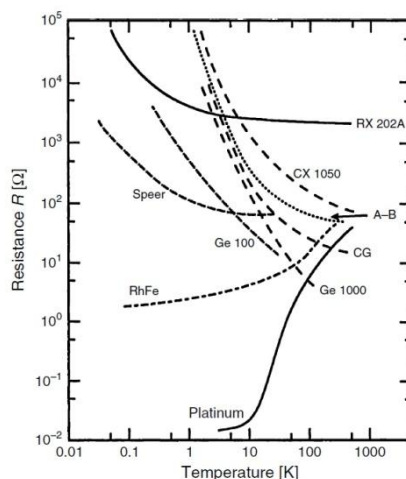


Figura 5.2.2 Curvas $R(T)$ para alguns termômetros típicos. A-B: resistor de carbono da Allen-Bradley; Speer: resistor de carbono da fábrica de mesmo nome; CG: carbono vítreo; CX 1050: Cernox; RX 202A: óxido de rutênio fabricado pela Lakeshore; Ge 100 e Ge 1000: sensores de germânio manufacturados pela Cryocal; RhFe: liga de Rh e Fe.

Termômetros de semicondutores

Apresentam uma mudança considerável na resistividade elétrica em função da temperatura. Silício e germânio são exemplos de semicondutores usados em termometria de baixas temperaturas. Como é típico desses materiais, sua resistividade é muito alta dificultando seu emprego quando estão na sua forma pura. Entretanto, pequenas proporções de outros elementos químicos a eles adicionados podem reduzir significativamente a sua resistividade, tornando-os úteis em medidas de temperatura.

Germânio usado para termometria deve ter valores de dopagem de 10^{15} – 10^{19} átomos/cm³. Um método de grande sucesso na dopagem de Ge é o chamado NTD (*neutron transmutation doping*) que consiste na irradiação desse material por um fluxo de nêutrons térmicos num reator nuclear. Nêutrons são capturados por átomos da rede que são transmutados em átomos do terceiro grupo. Este processo produz Ge com dopagem tipo-*p*. Curvas $R(T)$ para termômetros de Ge são mostradas na Fig. 5.2.2 Uma grande vantagem dos termômetros de Ge é a sua estabilidade (tipicamente melhor que 0,1% após repetidos ciclos de resfriamento).

Resistores de óxido de rutênio e de oxinitreto de zircônio

Pertencem à classe dos *termistores*, nome que se dá aos dispositivos usados em circuitos elétricos cuja variação da resistência com a temperatura desempenha um papel no funcionamento do circuito. São manufacturados em variadas composições, incluindo agregados de óxidos semicondutores policristalinos, sulfatos, selenetos e outros compostos.

Resistores de RuO₂ são dispositivos eletrônicos de filme espesso de baixa potência e pequenos volumes (uns poucos mm³) encontrados comercialmente. O

material resistivo é uma cerâmica consistindo de uma mistura de Ru e silicato de Pb depositado sobre um suporte de alumina. A razão entre esses dois elementos define a resistividade do material. Abaixo de 1 K, a resistência destes termômetros segue a lei de Mott com expoentes no intervalo 0,25 – 0,5. Pequenas dimensões, facilidade de montagem e baixo custo são vantagens do dispositivo. A curva $R(T)$ para um termômetro de RuO_2 (RX 202A) é mostrada na Fig. 5.2.2. Observe-se que medidas menores que 0,1 K são possíveis com o termômetro, além da alta sensibilidade na região de décimos de grau Kelvin.

Resistores de oxinitreto de Zr (mais conhecidos como Cernox, ver Fig. 5.2.2) são resistores de filme fino. São encontrados comercialmente e os valores típicos da resistência estão na faixa de $10^5 \Omega$ a 1 K, caindo para $\sim 100 \Omega$ a 100 K. O intervalo ideal de operação situa-se entre 0,3 e 300 K. A estabilidade é de uns poucos mK a 4 K. Cerca de 5000 termômetros Cernox são empregados no LHC (*Large Hadron Collider*) do CERN.

Diodos de junção

Diodos de junção não são exatamente termômetros de resistência mas dispositivos de dois terminais usados como se fossem um resistor. A queda de tensão no sentido da condução através da junção $p-n$ é medida com a passagem de uma corrente de uns poucos μA . Essa tensão aumenta quando a temperatura cai.

Diodos de junção de Ge, Si, GaAs e AlGaAs são exemplos de sensores empregados em termometria. Eles podem ser usados até 1 K, mas, tipicamente, a tensão aumenta linearmente com a queda da temperatura, desde a temperatura ambiente até ~ 20 K. A curva tensão-corrente para um diodo de Ge é mostrada na Fig. 5.2.3.

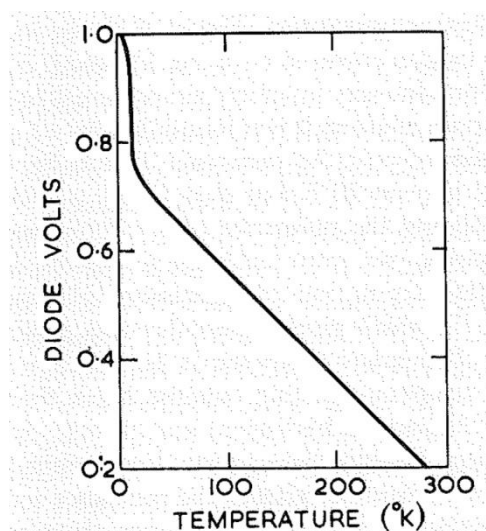


Figura 5.2.3. Curva da tensão em função da temperatura de um diodo de Ge à corrente constante.

Sensibilidades típicas de diodos de Si são 30 mV/K a 4 K, e 2 mV/K a 20 K. O sobreaquecimento em baixas temperaturas é típico deste dispositivo. Diodos de GaAs são menos sensíveis tanto à temperatura como a campos magnéticos.

Este tipo de termômetro é muito conveniente por ser um dispositivo eletrônico facilmente encontrável comercialmente. Ao invés de um diodo, uma das junções de um transistor pode ser usada.

6. Termometria de sais paramagnéticos

Em temperaturas menores que 1 K, aproximadamente, a maioria dos métodos de medida de temperatura acima discutidos não é satisfatória. A pressão de vapor de hélio é muito baixa para ser convenientemente medida; o poder termoelétrico de termopares é insuficiente, e assim por diante. Com exceção de termometria de resistência de semicondutores, esses métodos não são usados abaixo de 1 K. Com a finalidade de substituí-los, métodos de termometria baseados em sais paramagnéticos foram desenvolvidos. Os sais mais comumente usados são:

MAS: $(\text{Mn}^{2+} \text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 8\text{H}_2\text{O})$, $T_C \sim 0,17 \text{ K}$

FAA: $(\text{Fe}^{3+} (\text{SO}_4)_3 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 24\text{H}_2\text{O})$, $T_C \sim 0,03 \text{ K}$

CPA: $(\text{Cr}_2^{3+} (\text{SO}_4)_3 \text{K}_2 \text{SO}_4 24\text{H}_2\text{O})$, $T_C \sim 0,01 \text{ K}$

CMN: $(2\text{Ce}^{3+}(\text{NO}_3)_3 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 24\text{H}_2\text{O})$, $T_C \sim 0.002 \text{ K}$

onde T_C é a temperatura mínima mensurável. Observe-se que CMN é o sal mais adequado para medidas de baixa temperatura. O valor de T_C pode ser reduzido a 0,2 mK pela substituição parcial dos íons Ce^{3+} por íons La^{3+} .

Nessas substâncias, os íons paramagnéticos (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ce^{3+}) são espaçados e não interagem magneticamente entre si de modo apreciável. O espaçamento é devido à água de cristalização que, em CMN, chega a aproximadamente 1 nm. Nessas condições de fraca interação, os sais obedecem, em muito boa aproximação, a lei de Curie

$$X = C/T \quad (6.1)$$

onde X é a susceptibilidade magnética, T a temperatura e C a constante de Curie que depende do material empregado. A susceptibilidade magnética é, portanto, a grandeza termométrica a ser medida e a dependência hiperbólica de X com T implica numa grande sensibilidade nas medidas em baixas temperaturas.

Havendo interação magnética entre os íons, o que nesses sais começa a surgir, tipicamente, em temperaturas de 1 K e abaixo, correções da lei de Curie tornam-se necessárias, o que resulta na relação de Curie-Weiss

$$X = C/(T - \Delta) \quad (6.2)$$

O parâmetro Δ depende do formato da amostra de sal empregada na medida, e da interação entre os momentos magnéticos.

Em um termômetro paramagnético, a susceptibilidade é mais convenientemente medida colocando-se a amostra do sal entre duas bobinas e medindo-se a indutância mútua, M , entre ambas. O arranjo é esquematizado na Fig. 6.1. A equação fundamental relacionando M e a temperatura, é

$$M = M_0 [1 + 4\pi C / (T - \Delta)] \quad (6.3)$$

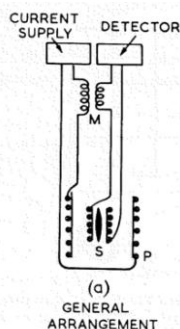


Figura 6.1. Esquema de arranjo experimental para medida de indutância mútua em sais paramagnéticos. S – amostra; P – bobina de excitação; M – bobinas de ajuste. Amostras na forma de um elipsoide de revolução são frequentemente usadas.

onde M_0 é a indutância mútua *sem* o sal, f é o *fator de preenchimento* que depende de quanto a bobina interna é ocupada pela amostra e $\Delta = [(4\pi/3) - \epsilon]C$ onde ϵ é o coeficiente de demagnetização que depende do formato da amostra. Valores de ϵ para elipsoides de revolução são obtidos a partir de gráficos bem conhecidos de ϵ x r , onde r é a razão comprimento/diâmetro do elipsoide.

A Eq. (6.3) pode ser escrita como

$$M = a + [b/(T - \Delta)] \quad (6.4)$$

onde as constantes a e b são funções de M_0 , f e C .

O gráfico de $M \times 1/(T - \Delta)$ é, evidentemente, uma reta e, se determinamos M para duas temperaturas acima de 1 K, podemos traçar uma linha reta entre esses dois pontos e extrapolá-la para as temperaturas mais baixas.

Um detalhe importante em relação aos sais paramagnéticos é que eles devem ser armazenados em recipientes fechados. Não podem ser mantidos em vácuo uma vez que perdem sua água de cristalização.

7. Termometria de magnetização nuclear

As medidas de temperatura com sais paramagnéticos são limitadas pela temperatura de ordenamento dos momentos magnéticos eletrônicos dessas substâncias que, tipicamente, fica em torno de 1 mK. Isso significa que abaixo desse valor, variações da susceptibilidade magnética com a temperatura tornam-se desprezíveis – perda de sensibilidade, portanto. Porém, núcleos atômicos de muitos elementos podem apresentar momentos magnéticos não desprezíveis, e assim a temperatura do material determinada pela medida de sua susceptibilidade magnética. Tem-se então uma técnica que denominamos de *termometria de magnetização nuclear*. A grande diferença entre esta última e a técnica que emprega sais paramagnéticos reside no fato de que os spins nucleares não se alinham uns com os outros antes que temperaturas da ordem de micrograus Kelvin sejam alcançadas. Isso significa, evidentemente, uma variação não desprezível da susceptibilidade em função da temperatura na região de micrograus Kelvin, ou seja, temperaturas dentro dessa faixa podem ser determinadas desde que se consiga medir a susceptibilidade.

Entretanto, os momentos dos spins nucleares são cerca de mil vezes menores que aqueles dos spins dos sais paramagnéticos. Isso implica em que termometria de magnetização nuclear, técnicas de alta sensibilidade tem que ser usadas para a medida dos pequenos sinais magnéticos como, por exemplo, a técnica que emprega sensores SQUID (*superconductive quantum interference device*).

Tanto em termometria de sais paramagnéticos como na termometria de magnetização nuclear, a dependência entre a susceptibilidade e a temperatura é expressa pela lei de Curie

$$X = C/T \quad (7.1)$$

onde C depende do material empregado. Em muitos metais, essa lei é válida, pelo menos, até uns poucos μK . Por exemplo, para cobre e platina ela é válida por aproximadamente 1% de erro para campos abaixo de 1 mTesla.

Termometria de magnetização nuclear é aplicável principalmente no intervalo de mK. Para maiores temperaturas, o sinal pode se tornar muito fraco. Também pode ser mascarado por impurezas paramagnéticas.

8. Problemas comuns nas medidas de temperatura

Em temperaturas muito baixas, a grandeza termométrica pode evoluir para valores cuja medida não é simples. Servem como exemplo disso os termômetros de

resistores, cuja resistência se torna extremamente reduzida no intervalo de baixas temperaturas; ou então os semicondutores, cuja resistência nessa faixa assume valores extremamente elevados e, como se sabe, resistências muito baixas, ou muito altas, são difíceis de medir. Mais um exemplo é dado pelos termômetros de sais paramagnéticos. Em muito baixas temperaturas, o caráter paramagnético do sal é comprometido em face da interação entre os momentos magnéticos dos íons, levando à perda de sensibilidade do termômetro.

Outros problemas que surgem a baixas temperaturas podem ser citados:

- a falta de reprodutibilidade nas medidas de temperatura;
- a geração de calor pelo próprio termômetro;
- a influência de um campo magnético quando aplicado à amostra

O primeiro caso se manifesta principalmente nos termômetros de resistência elétrica. Ao se resfriar o material, tensões internas são geradas, o que influi na resistividade do material. Tais tensões não relaxam totalmente quando esse retorna à temperatura inicial, além de serem incrementadas em cada ciclo de resfriamento; ou seja, elas são cumulativas. Daí o problema da não reprodutibilidade das medidas de temperatura. Uma maneira de reduzir o processo cumulativo é, no ciclo de resfriamento do termômetro, não voltar à temperatura ambiente, mantendo-o, sempre, em baixa temperatura.

Quase todos os termômetros são energizados eletricamente, ou seja, uma corrente circula no material gerando calor que produz aquecimento, aumentando a temperatura do local que de fato se quer medir. Esse efeito torna-se mais significativo à medida em que a temperatura baixa, tornando-se crucial em temperaturas de alguns graus Kelvin. Isso implica em que as medidas devam ser feitas na potência mais baixa possível.

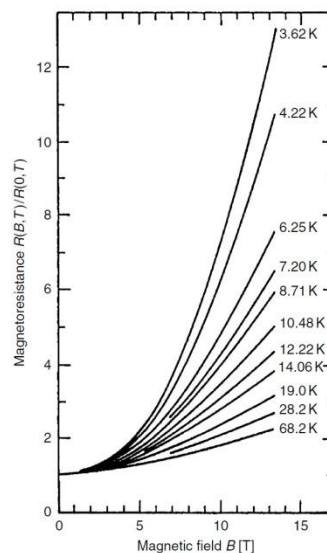


Figura 8.1. Efeito de magnetoresistência. Variação relativa da resistência de um termômetro de Ge em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

São comuns os experimentos de baixa temperatura em que se investigam propriedades de materiais sujeitos a campos magnéticos. Termômetros de resistência elétrica apresentam, em muitos casos, o efeito de *magnetoresistência*, que é a alteração da resistividade em função da intensidade do campo aplicado. A Fig.8.1 exemplifica esse efeito, mostrando a variação relativa da resistência de um

termômetro de Ge em função do campo aplicado. Um notável aumento da resistência ocorre em campos mais altos à medida em que a temperatura baixa. Para um campo de 10 T e temperatura de 3,62 K, o valor da resistência sem campo é aumentado por, aproximadamente, seis vezes. Embora tal comportamento não seja tão dramático em todos os materiais usados em termometria de resistência elétrica, ele ilustra a importância da correção das medidas de temperatura em experimentos com aplicação de campos magnéticos.