

Calorímetro para Sólidos para a Faixa de 0.4 a 30 K.

W: SANO

Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Recebido em 20 de Dezembro de 1977

A mechanical heat switch calorimeter was constructed for operating between 0.4 and 30 K. The low temperature is obtained by liquid ^4He and ^3He refrigerators and the heat pulse method was employed. A typical temperature variation curve of a sample resulted from a heat pulse and a heat capacity of a sample holder which obeys a $\gamma T + \beta T^3$ type law are presented.

Um calorímetro de chave mecânica foi construído para operar na faixa de 0,4 a 30 K. O resfriamento é conseguido com refrigeradores de ^4He e ^3He líquidos e o método empregado foi o de pulso de calor. Uma curva típica de variação de temperatura de uma amostra em resposta a um pulso de calor bem como a capacidade calorífica de uma porta-amostra que obedece a uma lei do tipo $\gamma T + \beta T^3$ são apresentadas.

1. INTRODUÇÃO

Num trabalho anterior, foi descrito um tipo de calorímetro que utilizou o método de resfriamento por suporte¹. Este método foi assim chamado porque a amostra era resfriada através de um suporte rosqueado na parte inferior do refrigerador de hélio líquido. Como este suporte era fixo, impunha-se a necessidade de dimensioná-lo de maneira que não ocorressem fugas de calor durante o processo de medida de calor específico. Ou seja, a constante de tempo amostra-refrigerador deveria ser muito maior que a constante de tempo de assimilação da amostra do pulso de calor. Para o dimensionamento deste suporte, materiais como o aço inoxidável e nylon foram utilizados devido a sua condutividade térmica relativamente baixa. Evidentemente, quanto mais baixa for essa

condutividade, menor será a fuga de calor. Entretanto, isso exige maior tempo de resfriamento. Para se melhorar a precisão das medidas seriam necessários suportes que aumentariam demasiadamente o tempo de resfriamento. Nas experiências realizadas com este tipo de calorímetro, para se resfriar de 4 K a 0,3 K era necessário um longo tempo de espera (cerca de 12 horas). Para que fosse contornado este problema e também para que fosse estendida a faixa útil de temperatura que era de apenas de 0,3 a 4,2 K, foi desenvolvido um novo calorímetro que será objeto de descrição neste trabalho. Este calorímetro foi empregado nas medidas de alguns sais de níquel para o estudo de transições de fase magnéticas.

2. DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO

O novo calorímetro utiliza como chave térmica uma chave do tipo mecânico semelhante ao descrito por Webb e Wilks². Este calorímetro foi dimensionado para operar dentro de um ímã supercondutor capaz de fornecer campos da ordem de 70 kG. A dimensão externa era então limitada a duas polegadas de diâmetro. Entretanto, foi utilizado intensamente para obter dados a campo zero, não tendo sido testado ainda com a aplicação de campo magnético.

A chave mecânica está em contato direto com o refrigerador constituído de um bulbo de cobre que comporta 14 cm³ de ⁴He ou ³He líquidos. Para se resfriar a amostra, a chave em forma de garra comprime uma haste da caixa porta-amostra, comandada externamente por uma vareta que se prolonga até o topo do criostato. A amostra atinge a temperatura do refrigerador até 0,3 K com a utilização do ³He líquido. Uma vez atingida a temperatura desejada, a abertura da chave isola termicamente a amostra que estará então em condições de receber pulsos de calor para a medida de calor específico. O procedimento adotado para a realização da experiência com este calorímetro é idêntico ao descrito no trabalho anterior.

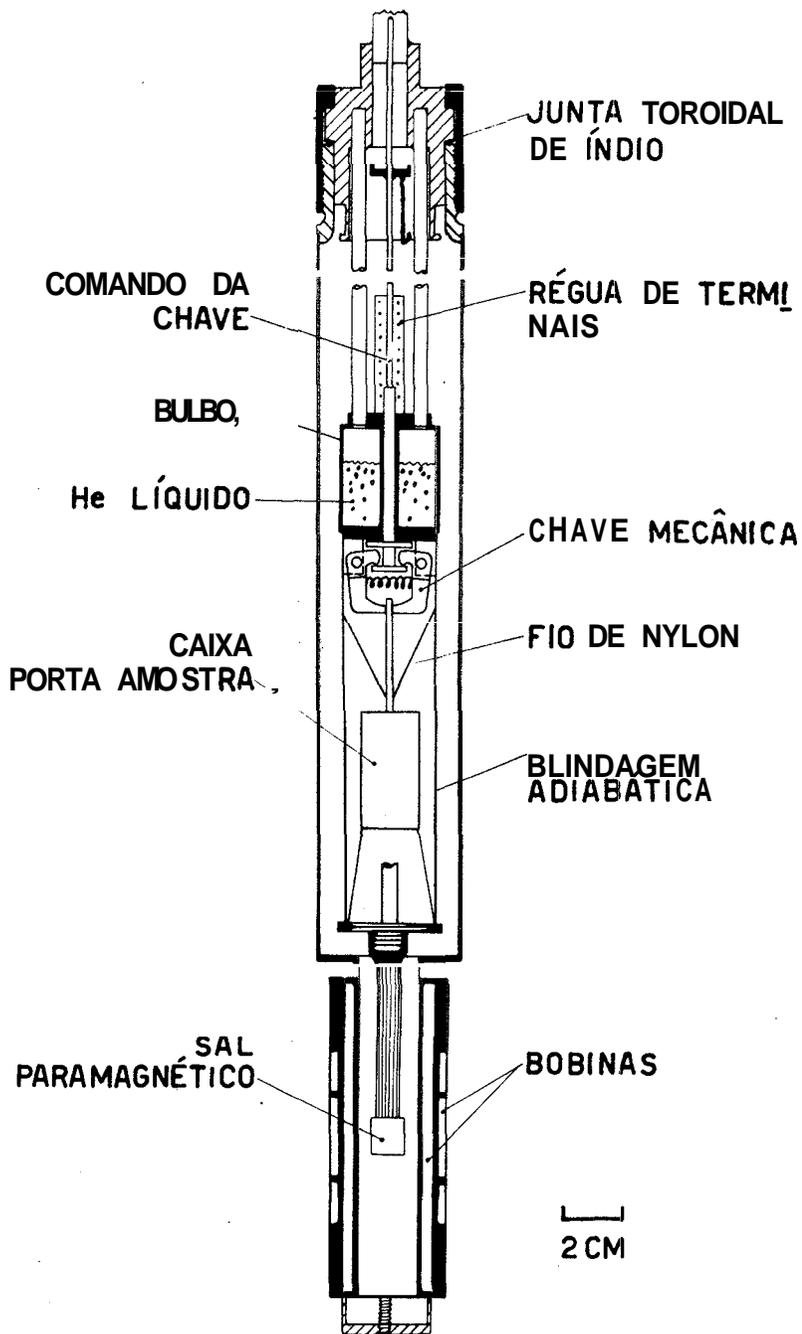


Fig. 1 - Desenho do calorímetro.

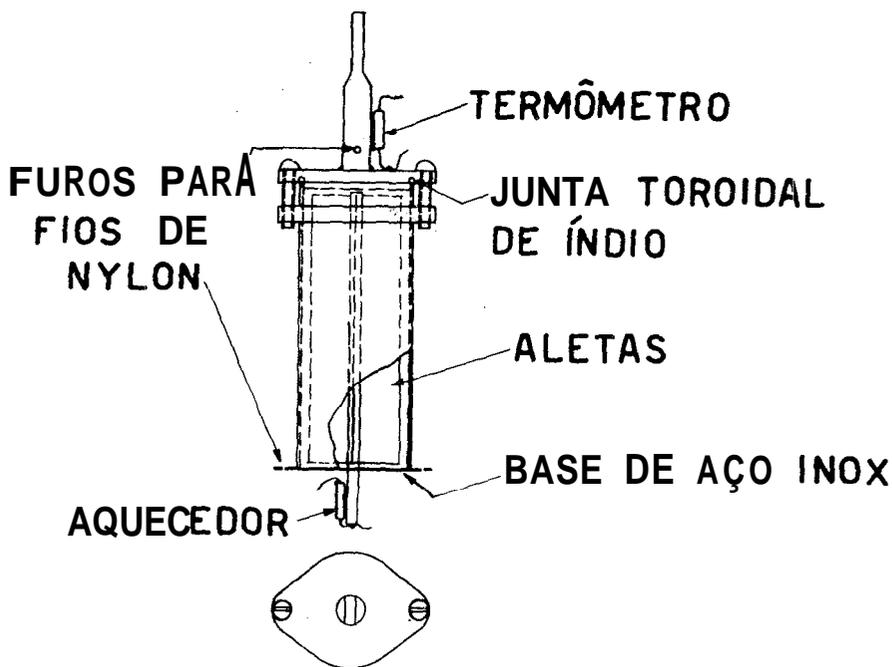


Fig. 2 - Detalhes da caixa porta-amostra.

O espaço útil do calorímetro comporta diferentes tamanhos e formatos de porta-amstras. O volume máximo de porta-amostra é cerca de 30 cm³. Será descrito apenas um tipo de caixa-amostra: a que foi especialmente construída para medidas do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Seu desenho é apresentado na Figura 2.

Um anel toroidal de índio foi colocado em sua tampa para a vedação contra as perdas de NH_3 e suas paredes foram protegidas com deposição de uma fina camada de ouro evitando-se assim sua corrosão pelo amoníaco formado na decomposição da amostra. A base da caixa foi feita de aço inoxidável por causa de sua baixa condutividade térmica em relação ao cobre empregado nas partes restantes. A finalidade do aço inoxidável é retardar a passagem direta do calor do aquecedor para o termômetro. Com este detalhe, o calor fornecido pelo aquecedor (uma resistência metalizada de 1 K Ω da marca Mial) atinge primeiro as camadas da amostra interposta nas aletas propagando-se de dentro para fora. Como o termô-

metro (resistência de carvão da marca Allen Bradley ou Speer) está colocado do lado externo, evita-se, assim, o salto brusco na resposta deste termômetro, e, ainda evita-se a fuga do calor tanto pelos fios de ligação elétrica como pelos fios de nylon que servem de suporte para a caixa. Devido a todos estes requisitos de construção, o volume útil da mesma ficou reduzido a 9 cm^3 .

3. ENTRADAS DE CALOR

A caixa porta-amostra é suspensa no interior do calorímetro por meio de quatro fios de nylon de $0,2 \text{ mm}$ de diâmetro. Durante o processo de medida, estes fios e os sete fios das ligações elétricas (manganina nº 40) constituem os principais elementos capazes de transmitir calor — pois, o vácuo é mantido sempre melhor que 10^{-6} mm de Hg através de bombeamento contínuo com uso de bomba de difusão e as outras fontes de entrada de calor foram eliminadas. Para se ter uma idéia melhor do vácuo existente no interior do calorímetro, pode-se dizer que as paredes externas do mesmo estando à temperatura do ^4He líquido, a única substância capaz de conduzir calor por estar na forma de gás seria o hélio. Como a vazão deste gás no bombeamento contínuo, medido pelo espectrômetro de massa do detetor de vazamento (marca Veeco), indicava que era sempre menor que $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{seg}$ a condução por gás é praticamente desprezível. Para se reduzir ao mínimo a entrada e saída de calor pelos fios de ligação elétrica e fios de suporte de nylon, foi introduzida uma blindagem adiabática, ou seja, uma camisa de lâmina de cobre envolvendo a amostra e em contato térmico com o refrigerador. Com isso elimina-se o gradiente de temperatura entre a amostra e a sua vizinhança, responsável pela transmissão de calor, bem como obtém-se uma armadilha contra radiações térmicas. A temperatura do refrigerador e, portanto, também da blindagem, é mantida estável e igual à da amostra por meio de um dispositivo de controle automático de temperatura. Tal dispositivo, montado no próprio laboratório especificamente para este calorímetro, consiste de uma fonte de potência de 2 W capaz de introduzir uma corrente num aquecedor para a correção de temperatura. Este aquecedor é feito com fio de manganina nº 40 enrolado no refrigerador e na blindagem adiabática. O amplificador é comandado pelo sinal erro de

uma ponte de resistência utilizando detetor **sensível** a fase (lock in P.A. R. modelo HR8). Termômetros de germânio pré calibrados foram utilizados como sensores de temperatura.

As outi-as 'fontes de calor' foram eliminadas utilizando-se: armadilhas contra radiações térmicas nos tubos de vácuo; capacitadores em paralelo nos termômetros contra radiofrequências; fixação da estação experimental na parede do prédio e uso de juntas sanfonadas contra vibrações mecânicas; ancoragem dos fios de ligações elétricas tanto no banho de ^4He como no bulbo contra o calor de condução do meio exterior.

4. TERLIOMETRIA

A capacidade calorífica de uma amostra é obtida através do fornecimento de um pulso de calor $AQ = P\Delta t$, onde P é a potência elétrica fornecida e Δt é o intervalo de tempo no qual a potência é fornecida, e medindo-SI: a variação de temperatura da amostra ΔT . A capacidade calorífica será

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

A medida de ΔT é obtida através da medida de variação da resistência de um resistor de carvão. A curva característica resistência *versus* temperatura é obtida numa experiência independente de calibração onde o valor da resistência é medido para diferentes temperaturas obtidas, por exemplo, através de medida de pressão de vapor de ^4He líquido na faixa de 4,2 a 1,2 K. Utilizamos resistores de carvão de marca Allen Bradley de 270 Ω e 1/8 W para a faixa de 4 a 30 K e da marca Speer de 470 Ω e 1/2 W para a faixa de 0,3 a 4 K. A utilização destes termômetros de carvão foi preferida à de termômetros de germânio por causa de sua sensibilidade maior e existência de funções simples para ajuste da curva característica R versus T^3 .

Um termômetro de germânio da marca Texas cuja reprodutividade foi verificada em quatro experiências independentes de calibração foi utilizado como termômetro primário de 14 a 20 K para a calibração do ter-

mômetro de carvão. Na operação de calibração deste termômetro de germânio utilizou-se hidrogênio líquido com medida da sua pressão de vapor.

Como na faixa de temperatura de 4 a 14 K e de 20 a 30 K não existe nenhuma substância cuja leitura de pressão de vapor possa ser utilizada como termômetro primário, foi empregado um termômetro magnético de sulfato de manganês e amônia, $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os pontos de calibração para a susceptibilidade deste termômetro foram obtidos pela medida de pressão de vapor de ^4He de 1,2 a 4,2 K e pelo termômetro de germânio acima referido de 14 a 20 K. Nas bobinas, para a medida de susceptibilidade, tanto o primário como o secundário são mergulhados no banho externo de ^4He . Este conjunto de bobinas bem como a posição do sal paramagnético estão incluídos na Figura 1. Para a região abaixo de 1 K foi utilizado o nitrato de cério e magnésio $(\text{Ce}_2\text{Mg}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ tradicionalmente utilizado como termômetro magnético nesta faixa de temperatura. A medida de pressão de vapor de ^3He seria uma outra opção, mas, devido ao efeito de pressão termomolecular que introduz diferença de pressão entre a pressão no medidor e a pressão local do refrigerador ¹ este método não foi utilizado neste trabalho.

5. UMA CURVA DE MEDIDA DE CALOR ESPECÍFICO

Na Figura 3 apresentamos uma curva de variação da temperatura da amostra quando um pulso de calor é fornecido. Esta curva foi tomada para uma amostra de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ a $T = 14,725$ K e corresponde à variação $\Delta T = 0,050$ K. Este registro dá uma idéia da estabilidade de temperatura antes e depois da introdução do pulso de calor indicando que não há nem entrada nem saída de calor.

6. CAPACIDADE CALORÍFICA DA PORTA-AMOSTRA

A capacidade calorífica da porta-amostra deve ser medida numa experiência à parte para que possa ser subtraída do total numa medida com amostra. A capacidade calorífica da caixa descrita neste trabalho está

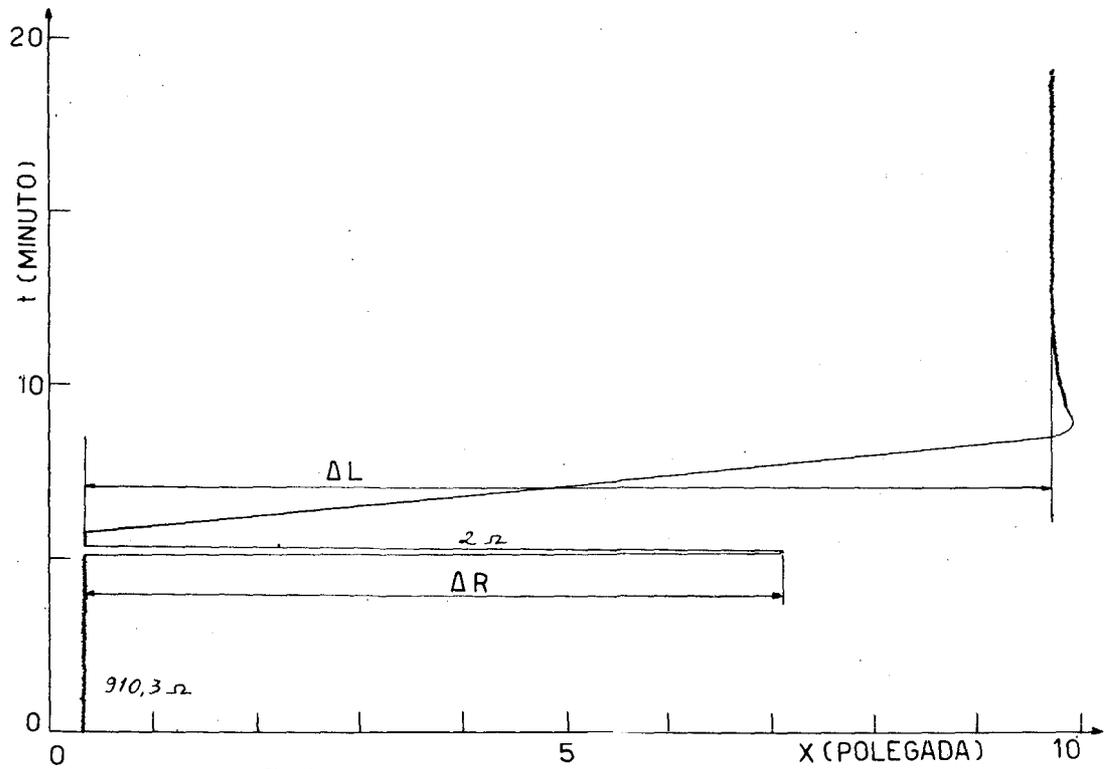


Fig. 3 - Curva de aquecimento da amostra. ΔT é proporcional ao ΔL e o ΔR indicado é a sensibilidade da ponte de resistência.

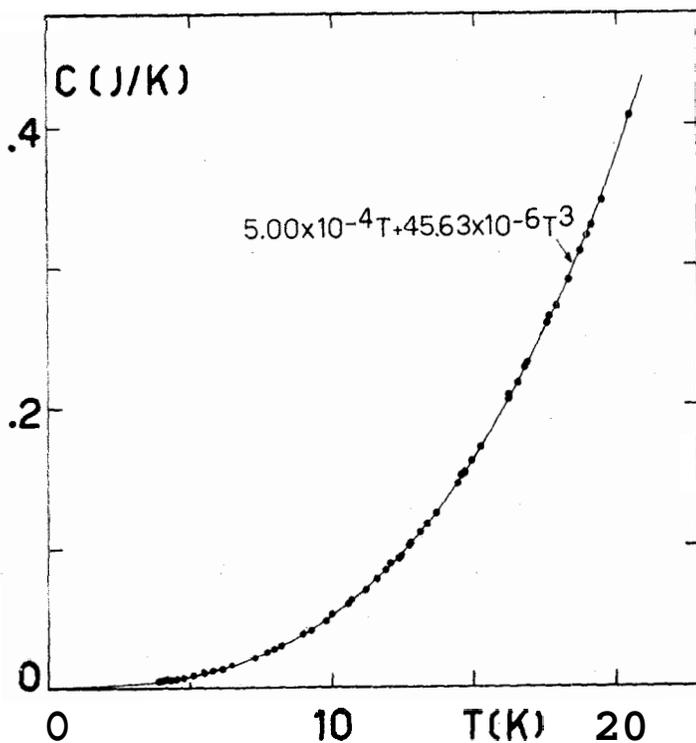


Fig. 4 - Capacidade calorífica da caixa porta-amostra.

apresentada na Figura 4. Os pontos experimentais foram ajustados num computador e foi encontrada a seguinte lei de variação

$$C = 5,00 \times 10^{-4} T + 45,63 \times 10^{-6} T^3 \text{ J/K}$$

A qualidade do ajuste pode ser vista na figura. A existência de uma lei simples como esta facilita sobremaneira a operação de subtração da capacidade calorífica total. A forma da lei não está fora de propósito na medida em que ela contém uma componente linear esperada para a contribuição de elétrons livres dos metais e uma componente cúbica devida aos fonons. A lei esperada para um metal é portanto

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

Comparando-se os coeficientes do cobre puro relatados por Dixon e colaboradores⁴ chega-se aos seguintes valores convertidos para uma quantidade de cobre de 46,88 g que é a massa total da caixa porta-amostra.

$$\gamma = 5,15 \times 10^{-4} \text{ J/K}^2$$

$$\beta = 47,98 \times 10^{-6} \text{ J/K}^4$$

o que é surpreendentemente bastante próximo dos valores obtidos. A diferença na γ é de 3% e no β de 5%. A diferença para menos dos valores obtidos se deve a outros elementos não metais que entram na massa total da porta-amostra como o termômetro de carvão e o aquecedor que contém material cerâmico.

7. ERROS DE MEDIDA

O erro global introduzido pela aparelhagem usada para as medidas de ΔQ e ΔT é desprezível, sendo menor que 0,001%. O fator que mais contribui para o erro é o que depende do contato térmico da amostra com a caixa. Como este contato térmico pode variar de uma carga para outra o erro deste fator é de difícil avaliação. As aletas de lâminas de cobre utilizadas no interior da porta-amostras têm a finalidade de aumentar o contato térmico e reduzir ao mínimo o erro introduzido. Este erro provém do longo tempo de relaxação que dificulta a determinação da temperatura final de equilíbrio sobre o registro de ΔT .

O erro de medida de calor específico de uma substância pode ser avaliado pela reprodutividade dos pontos experimentais levando-se em conta medidas de várias corridas, sendo mais conveniente associar o erro para um conjunto de dados desta substância. Para o caso do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ cujos resultados já foram publicados⁵ os erros são menores que 1% acima de 4 K e menores que 3% abaixo de 4 K.

8. CONCLUSÃO

Foi testada a operacionalidade deste calorímetro de 0,4 a 30 K. O limite superior pode ser estendido até cerca de 50 K havendo para tanto apenas necessidade de termômetros adequados. Acima desta temperatura haverá necessidade de caixas porta-amostras maiores e o espaço útil deste calorímetro provavelmente será o fator limitante.

O tempo de resfriamento da amostra de 4 até 0,3 K foi aproximadamente de 4 horas, estando incluído neste tempo toda a operação para a liquefação do ^3He e a operação de calibração do termômetro de carvão abaixo de 4 K em cerca de 20 temperaturas diferentes. Isto representa economia de tempo considerável em relação ao método de suporte anteriormente utilizado - onde, para o intervalo de 0,3 a 4 K, uma experiência tinha a duração de 24 horas sem interrupção sendo gasto metade do tempo no resfriamento da amostra. Uma única desvantagem foi encontrada: o limite inferior de temperatura de 0,4 K em vez de 0,3 K devido ao aquecimento por vibração provocada na abertura da chave.

O controle de temperatura é uma operação simples neste calorímetro. A amostra pode ser resfriada ou aquecida em pouco tempo, bastando para isso fechar a chave térmica e regular a temperatura do refrigerador para a temperatura desejada. Isto facilitou a tomada de dados a partir de qualquer temperatura para detalhar uma região de temperatura ou para recomeçar o processo de medida que sofreu interrupção no dia anterior, por exemplo.

REFERÊNCIAS

1. C.C. Becerra, W. Sano, G. Frossatti e C.J.A. Quadros, *Rev. Brasil. Tecnologia* 5, 93 (1974).
2. F. J. Webb e J. Wilks, *Proc. Roy. Soc. A230*, 549 (1955).
3. W. Sano, Tese de doutoramento, *IFUSP* (1975).
4. M. Dixon, F.E. Hoare, T.M. Holden e D.E. Moody, *Proc. Roy. Soc. A285*, 561 (1965).
5. W. Sano e S.R. Salinas, *Phys. Rev. B* 15, 2731 (1977).