

Caracterización de materiales cerámicos superconductores por análisis térmico.

G. Rodríguez y J.C.Llópiz. Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica (IMRE) Universidad de La Habana

RESUMEN

Se discuten las posibilidades del Análisis Térmico para la determinación rápida y sin grandes gastos de la temperatura crítica (T_c) de cerámicas de óxidos superconductoras. Las mediciones de compuestos de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ revelan superconductividad en un intervalo de 93 a 98K. Fue posible detectar T_c tanto durante el enfriamiento como durante el calentamiento.

ABSTRACT

The possibilities of thermal analysis for rapid and inexpensive determination of critical temperatures T_c in ceramic superconductor oxides are discussed. The measurements have revealed superconductivity among several $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compounds, with T_c ranging from 93 to 98K. It was possible to detect T_c during cooling as well as heating.

Desde la reciente pero ya clásica publicación de Bednorz y Müller [1] sobre la posible superconductividad de "alta temperatura" en materiales cerámicos del sistema La-Ba-Cu-O, ha aparecido una verdadera avalancha de reportes sobre nuevos logros en la preparación, casi siempre a nivel de laboratorio, de tales compuestos. En los últimos meses se invirtieron recursos cuantiosos y los especialistas de las ciencias materiales, generosamente, se olvidaron de sus horas de descanso en muchos rincones del planeta para intentar incorporar sus laboratorios y países al selecto club de los capitanes de esta vanguardia científica.

En Cuba a partir de las distorsionadas informaciones de una revista algo sensacional, un grupo de investigadores [2] emprendió la tarea de reproducir los logros de Wu et. al. [3] en el sistema YBaCuO y, en menos de dos semanas mostró con sano orgullo el efecto Meissner en comprimidos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

En este trabajo se muestran los resultados del estudio de tales materiales con la intención de aportar un método de control que no requiere de los costosos equipos con que se han reportado estos logros a nivel mundial.

El fenómeno de la superconductividad (ausencia total de resistencia al paso de la corriente eléctrica por debajo de T_c) va acompañado de un conjunto de propiedades especiales entre las cuales la más conocida es el efecto Meissner. Las mediciones cuantitativas tanto de resistividad como de propiedades magnéticas bajo control variable de la temperatura, precisan de un equipamiento que no está al alcance de nuestros laboratorios.

Afortunadamente la conducción del calor de tales materiales presenta una "anomalía". La figura 1 muestra la variación de la capacidad calórica con la temperatura de un superconductor clásico no cerámico. Al alcanzar el valor de T_c , aparece un salto brusco en el valor de C_p que echa por tierra la siguiente suposición. Si los metales conducen bien el calor (lo que se explica por el hecho de que los electrones lábiles de conducción, tras aumentar por término medio su energía allí donde hay un foco calorífico, trasladan dicha energía excedente a gran distancia) podría pensarse que los superconductores deberían poseer una conductividad térmica gigantesca. El hipotético transporte de calor sería mediante estos mismos electrones de conducción, los cuales en estado de superconductividad son superfluyentes. Pero esto no es así, resulta que a temperaturas inferiores a la crítica estos materiales son muy malos conductores del calor. Independiente de si realmente los electrones responsables del fenómeno se mueven por parejas (relacionados los mismos con las oscilaciones de la red y con un estado de energía de enlace algo menor que la de Fermi, que con la teoría del Enlace de Valencia Resonante [4]), estos se mueven sin rozamiento y no pueden entregar, ni adquirir energía excedente, por consiguiente tampoco pueden trasladar calor.

Tal razonamiento debe ser válido para los superconductores cerámicos; de manera que si a una velocidad de enfriamiento determinada se registra la temperatura entre una muestra superconductora y una referencia convenientemente seleccionada, en el intervalo de temperaturas para las cuales T es mayor que T_c sólo se registrará la conocida línea de base del ATD. Pero cuando $T=T_c$ la muestra se torna superconductora y con ello debe cambiar bruscamente C_p , la línea base debe pasar a una nueva posición y el resultado es un escalón en la curva ATD. Análogamente, al alcanzar T el valor de T_c durante el calentamiento, de nuevo se manifestará la transformación de segundo orden, pero en sentido contrario.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras del sistema Y-Ba-Cu-O fueron sintetizadas a partir de BaCO_3 , Y_2O_3 y CuO puros en las proporciones adecuadas y se siguió la metodología de [2,3,5,6], el coeficiente estequiométrico del oxígeno en el compuesto se reguló, en lo fundamental, con la temperatura del tratamiento térmico final y el tiempo de acción de la atmósfera de oxígeno. Se realizó control termogravimétrico a todas las muestras que presentaron Efecto Meissner.

Para la obtención de las curvas ATD se aprovecharon las facilidades de programación, control y registro de un equipo DERIVATOGRAPH Q 1500 D de la firma MOM, un ultracriostato N 180 de la firma MLW, un termopar diferencial de cromel-alumel calibrado y un portamuestras de bloque de aluminio. Como referencia se utilizó el propio material cerámico (al cual se le había suprimido la superconductividad mediante calentamiento al aire) o aleación de Sn-Pb en polvo. Adicionalmente, las temperaturas de la muestra y la referencia se controlaron con milivoltímetros digitales ($\pm 0,1$ mV para T y I UV para AT). Tanto la velocidad de enfriamiento como la de calentamiento se fijaron en 3 K min^{-1} , el termopar se colocó directamente en contacto con los materiales en estudio y las masas de las muestras utilizadas fueron de 500 mg en polvo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra uno de los termogramas típicos obtenidos para las muestras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

La línea base presenta muy pocas alteraciones mientras no se alcanza T_c tanto por su enfriamiento como por calentamiento la clara señal del brusco cambio de capacidad calórica de las muestras, representa un salto de 405 (1) UV como promedio. El pico en dirección contraria que precede a cada escalón se encuentra en estudio pues, al parecer, se debe a factores instrumentales. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se tomó la aleación de Sn-Pb por referencia.

El carácter monofásico de las muestras se controló por difracción de rayos x.

La temperatura límite del nitrógeno líquido no permitió corroborar el previsible escalón adicional 55K sugerido en [7]. Aquí también pensamos evaluar el uso del helio líquido mediante técnicas de termorreducción programada y el uso de electrolito conductores de oxígeno 8 pues los resultados preliminares permiten dilucidar si hay más de un sistema de soluciones sólidas de YBaCuO que permita explicar el enigma planteado en [7].

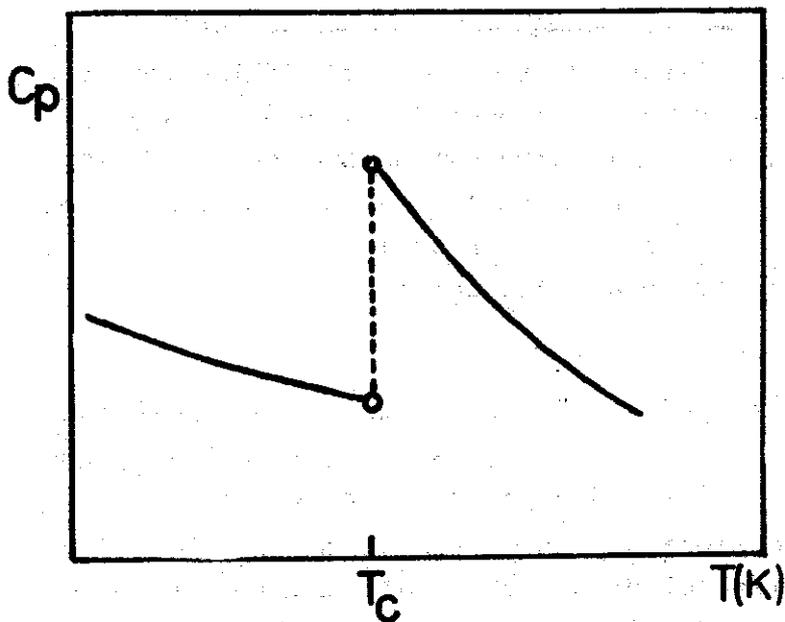


Figura 1. Variación de la capacidad calórica de un superconductor clásico no cerámico con la temperatura (unidades arbitrarias).

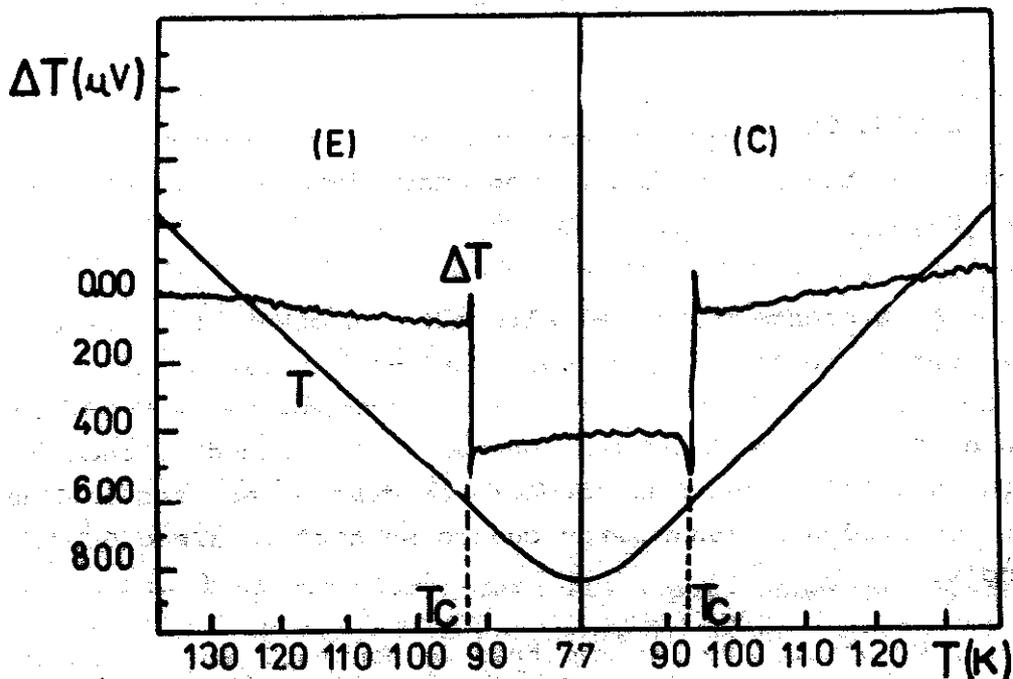


Figura 2. Termograma típico obtenido para muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, (E) durante enfriamiento (C) durante calentamiento. Velocidad de enfriamiento y calentamiento $0,05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ($3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Portamuestras de Aluminio, Referencia de aleación de Sn-Pb.

CONCLUSIONES

Se demostró la utilidad del ATD en la selección y caracterización de los superconductores del sistema YBaCuO como una vía barata y rápida.

Los autores agradecen la revisión crítica del material al Profesor Oscar Arés.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bednorz, J.G. and K.A.Müller,
Z. Phys. B 64, 189 (1986).
2. García, S.; A.Aguilar y O.Arés
"Granma" 18, VI (1987).
3. Wu, M.K.; J.R.Ashburn; C.J.Torng; P.H.Hor; R.L.Meng; L.Gao; Z.J.Huang;
Y.Q.Wang and C.W.Chu
Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
4. Anderson, P.W. and E.Abrahams
Nature 327, 363 (1987).
5. Terascon, J.M.; W.R.Mc Kinnon; L.H.Greene; G.W.Hull and E.M.Vogel
Phys. Rev. B 36 XXX (1987).
6. Terascon, J.M.; P.Barboux; B.G.Bagley; L.H.Greene; W.R.Mc Kinnon and
G.W.Hull
Am. Chem. Soc. Symposium series: High temperature superconductivity
(PREPRINT) set (1987).
7. Terascon, J.M.; W.R. Mc.Kinnon; L.H.Greene; G.W.Hull; B.G.Bagley;
E.M.Vogel and Y. Le Page
Adv. Cer. Mat. (PREPRINT)
8. Llópiz, J.C. y G.Rodríguez (per publicar)