



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



PEDECIBA

Universidad de la República Facultad de Ciencias

CARACTERIZACIÓN ULTRASÓNICA, ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA DE MUESTRAS SUPERCONDUCTORAS DE Y-123.

Cecilia Stari

*Tesis presentada para completar los requerimientos
del grado de Magister en Física.*

Orientador: Dr. Ariel Moreno

defendida el 1 de octubre de 2003 ante el tribunal integrado por:

Ricardo Marotti
Horacio Failache
Álvaro Mombrú
Carlos Negreira
Ariel Moreno

A Florencia,
por mostrarnos todos los días
la importancia de las pequeñas cosas.

Agradecimientos

Al PEDECIBA, por la beca de estudio otorgada para la realización de la maestría.

A mi orientador, el Dr. Ariel Moreno por las enseñanzas, consejos y discusiones a lo largo de estos años, y por la dedicación con que llevó adelante esta tarea.

Al Dr. Fernando Araujo por su colaboración en la realización de este trabajo, poniendo además a disposición equipos y laboratorios donde se realizó parte de esta tesis, y por su apoyo durante mi estadía en Sao Carlos.

A mis compañeros de LAU por su amistad, y apoyo constante, en particular a Nicolás Pérez y a Carlos Bello por su ayuda en diferentes etapas de este trabajo.

A Alexandre Lanfredi, por su importante colaboración en la preparación de las muestras.

A Gustavo Paolini por su ayuda en la etapa de aprendizaje de la realización de las medidas con ultrasonido.

A los amigos que estuvieron cerca, de lejos o a la distancia. En especial a Nancy por estar siempre cerca.

A mi familia por su comprensión y cariño, en especial a mis padres Raquel y Geza por su amor y apoyo como padres y abuelos.

A Marcos por su amor, apoyo y comprensión en todo momento.

ÍNDICE

RESUMEN

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

INDICE DE FIGURAS

1 INTRODUCCIÓN	1
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Superconductividad	
2.1.1 - “Evolución histórica”	4
2.1.2 - Propiedades de los superconductores.	
Resistencia cero	6
Diamagnetismo perfecto – Efecto Meissner	8
Teoría de London	11
Superconductores tipo I y tipo II	12
Efecto isotópico	15
2.1.3- Termodinámica de la Transición Superconductora	15
2.1.4- Longitud de penetración y longitud de coherencia	17
2.1.5 - Teoría de Ginzburg-Landau	18
2.1.6 - Teoría BCS	19
2.1.7 - Superconductores de alta temperatura.	21
2.1.8 – Estructura del YBCO123	22
2.2 - Propagación de ondas elásticas en sólidos	26
2.2.1 – Elasticidad en sólidos	26
2.2.2 – Propagación de ondas en sólidos	29
2.2.3 – Atenuación	31
2.2.3.1– Scattering	31

2.2.3.2 - Pérdidas en el contorno de grano.	31
2.2.4 - Relajación anelástica (efectos termoelásticos)	33
2.2.5 – Transiciones de segundo orden	37
2.2.6 - Transmisión a través de una capa entre dos medios.	39
2.3 – Medidas elásticas en superconductores	41
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELÁSTICA, ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA.	
3. 1. – Técnicas de medida de velocidad y atenuación de ondas acústicas.	43
3.1.1.- Método del pulso eco	43
3.1.2 - Transductor	44
3.1.3 – Medida de velocidad.	46
3.1.4 - Método de superposición de ecos de Papadakis y Criterio de McSkimin, para determinación del tiempo de tránsito	47
3.1.3 – Medida de Atenuación.	51
3.1.4 – Acoplante	52
3.2 – Medidas eléctricas	53
3.3 - Medidas Magnéticas – SQUID	56
4 MATERIALES Y MÉTODOS	57
4.1 Medidas de propagación de ultrasonido	57
4.1.1 – Dispositivo experimental – Portamuestras	59
4.1.2 - Medida de Velocidad en función de la temperatura:	60
4.1.3 - Medida de Atenuación	62
4.1.4 – Sistema de enfriamiento	64
4.1.5 – Programa de adquisición	65
3.1.6 – Acoplante	67
3.1.7- Control de temperatura	68
3.1.8 – Realización de las medidas	69
Preparación de la muestra	69
4.2 Medidas eléctricas	71

4.3 Preparación y caracterización primaria de muestras	72
4.3.1 Técnicas de preparación	73
4.3.1.1 Método de difusión estado sólido	73
4.3.1.2 Método de sol-gel	74
4.3.2 Tamaño de las muestras	75
4.3.3 Características físicas y composicionales de las muestras.	75
4.3.3.1 Muestra 1 – M1	
4.3.3.2 Muestra 2 – M2	76
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
5.1 Análisis de resultados – Muestra M1	79
5.2 Caracterización ultrasónica – M1	79
5.3 Constantes elásticas M1	81
5.4 Resultados corrida enfriamiento M1	82
5.5 Resultados corrida calentamiento	83
5.6 Resultados ciclo completo	84
5.7 Caracterización eléctrica – M1	87
5.8 Caracterización magnética – M1	90
5.9 Región de altas temperaturas	92
5.11 Región de bajas temperaturas	96
5.11.1 Comportamiento de la atenuación	96
5.11.2 Estructura de picos en la atenuación	98
5.11.3 Histéresis en la atenuación	102
5.12 Discusión de mecanismos	
5.12.1 Histéresis en la velocidad y atenuación	104
5.12.2 Análisis de resultados - Muestra M 2	108
5.12.3 Mecanismo altas temperaturas	113
5.12.4 Relación histéresis - microestructura de la muestra	114
5.12.5 Velocidad en Tc	117
5.12.6 Relajación a bajas temperaturas	119
5.12.7 Gap de energía	122
5.12.8 Relación anomalías – TSC	123

6 CONCLUSIONES 125

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 129

APÉNDICE 1 – Protocolo para realización de medidas ultrasónicas en función de la temperatura

APÉNDICE 2 - Sistema de enfriamiento – Ciclo de Giffor McMahon

RESUMEN

En el desarrollo de este trabajo se realizó la caracterización elástica, eléctrica y magnética de muestras del superconductor de alta temperatura, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO123). Desde el descubrimiento del primer superconductor con temperatura de transición superior a la del nitrógeno líquido, hace menos de dos décadas, se han realizado diversos estudios en búsqueda de encontrar una explicación al fenómeno de la superconductividad de alta temperatura, estando el tema aún abierto. El conocer distintos aspectos del comportamiento de estos materiales es necesario al utilizarlos en aplicaciones, así como también para investigar en modelos teóricos o para orientar la búsqueda de nuevos materiales superconductores. En éste trabajo se realizó la caracterización elástica de muestras de YBCO123 por técnicas ultrasónicas, abarcando un rango amplio de temperaturas, desde 20 K a 300 K, tanto en corridas de enfriamiento como de calentamiento de la muestra. Para ello se midió la velocidad y atenuación en el medio de la ondas ultrasónicas de 5 MHz de frecuencia, utilizando el método del Pulso Eco. Para obtener la temperatura y las características de la transición se realizaron medidas eléctricas y magnéticas para obtener información del comportamiento de la resistividad y de la magnetización en función de la temperatura. Por medio de la caracterización ultrasónica, se estudió la existencia de transiciones de fase estructurales en el material, así como de otros mecanismos no necesariamente asociados a la transición superconductora. Se analizó también su vinculación con las propiedades eléctricas y magnéticas. Se discuten los mecanismos responsables de los comportamientos observados en la velocidad y la atenuación en la región de estudio, y su posible vinculación con la transición superconductora. También es discutido el vínculo entre la microestructura de la muestra, y el comportamiento mecánico, encontrándose una fuerte dependencia entre ambos.

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

BCS Barden – Cooper - Schriffer

FC – field cooling – enfriamiento en presencia de campo magnético

GL – Ginzgurg - Landau

HTCS – superconductores de alta temperatura

Ppm – partes por millón

RF - radiofrecuencia

SC – superconductor/a

SquiD - Superconducting Quantum Interference Device

YBCO – compuesto de la familia del YBaCuO

YBCO-123 - YBa₂Cu₃O₇

FC – Field cooling - Enfriamiento en presencia de campo magnético

ZFC – zero field cooling – Enfriamiento en ausencia de campo magnético

UdelaR – Universidad de la República

UFSCAR – Universidad Federal de San Carlos

LAU – Laboratorio de Acústica Ultrasonora

IF – Instituto de Física

LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{A} – Potencial vector magnético

B = módulo de rigidez (“bulk”)

B_c – Campo magnético crítico

C – calor específico

e – carga del electrón

\mathbf{E} - campo eléctrico

E – Energía de activación

E_F – Energía de Fermi

F – frecuencia (Hz)

h – Constante de Planck

\mathbf{J} - densidad de corriente (A/cm²)

k – Constante de Boltzmann

K, κ = módulo de rigidez (“bulk”)

n_s – densidad de “superelectrones”
 R – Impedancia acústica
 T –Temperatura
 Coeficiente de transmisión (Sección 2.2)
 T_c – temperatura de transición superconductor – temperatura crítica
 v_L – velocidad de ondas longitudinales
 v_T – velocidad de ondas transversales ρ - resistividad eléctrica
 Y – módulo de Young

 α - atenuación
 χ - susceptibilidad magnética
 Δ - gap de energía
 intensidad de relajación (en 2.2.4)
 \mathcal{E} - tensor de deformaciones de un sólido
 Φ_B - flujo de campo magnético
 λ - constante elástica de Lamé
 λ_L – longitud de penetración de London (nm)
 μ - constante elástica de Lamé
 μ_0 –coeficiente de permeabilidad magnética
 ν - radio de Poisson
 θ_D – Temperatura de Debye
 ρ - densidad de masa (kg/cm³)
 resistividad eléctrica
 σ - tensor de tensiones
 τ - tiempo de relajación
 ω - frecuencia angular
 ξ - longitud de coherencia (nm)
 Ψ - parámetro de orden – función de onda

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1–Resistividad en la región de la transición superconductor para un superconductor de baja temperatura crítica (b) un superconductor de alta temperatura crítica .	07
FIGURA 2.2 – (a) Resistividad en función de la temperatura, de un superconductor de alta temperatura crítica, (b) Resistividad de dos muestras de diferente pureza de un mismo compuesto superconductor metálico	08
FIGURA 2.3 – Comportamiento de un material (a) superconductor (b) conductor perfecto al ser enfriado por debajo de la temperatura de transición en presencia y en ausencia de campo magnético aplicado.	10
FIGURA 2.4– Diagrama de fase magnética para un superconductor (a) tipo I y (b) tipo II	13
FIGURA 2.5 - (a) Vórtices de flujo magnético (b) solapamiento de vórtices (c) un vórtice de flujo de campo magnético	14
FIGURA 2.6 - Calor específico para un superconductor metálico	16
FIGURA 2.7– Estructura del YBCO – 123	23
FIGURA 2.8 - Esquema de la estructura de planos del YBCO – 123	23
FIGURA 2.9 - Variación de la temperatura de transición superconductor con el contenido de oxígeno	25
FIGURA 2.10 – Propagación de ondas en un medio sólido a) ondas longitudinales b) ondas transversales	27
FIGURA 2.11 – Decremento logarítmico y defecto de módulo en función de $\ln(\omega\tau)$, para una relajación.	35
FIGURA 2.12 - Incidencia normal de ondas acústicas en un sistema formado por tres medios	39
FIGURA 3.1 – Esquema básico del montaje experimental utilizado para medir velocidad y propagación de ondas ultrasónicas en una muestra mediante el método del Pulso Eco.	44
FIGURA 3.2.- Descripción de la emisión y recepción de ondas ultrasónicas y su propagación en la muestra.	45
FIGURA 3.3 - Ecograma obtenido al propagarse una onda ultrasónica en una muestra, donde se indica el tiempo entre dos sucesivas reflexiones.	47
FIGURA 3.4 – Dos ciclos consecutivos de un ecograma, en diferentes condiciones de superposición.	48

FIGURA 3.5 - Ángulo de fase γ_R y γ_b entre la onda incidente y reflejada en el transductor para una onda de la frecuencia de resonancia f_R y de $0.9 f_R$. En el eje x se tiene el espesor de la capa de acoplante en unidades de fase (k.l) donde k es la cte de propagación en el acoplante.	50
FIGURA 3.6 - Señal de video obtenida al propagarse una onda ultrasónica en una muestra, que puede ser construido a partir del ecograma de la figura 3.3.	52
FIGURA 3.7 - Montaje para medidas de resistividad mediante método de cuatro terminales.	54
FIGURA 3.8 – Esquema del circuito de medida de resistencia de cuatro terminales	54
FIGURA 3.9 – Configuraciones usuales para colocar puntos de contacto sobre la muestra, para medidas de resistencia eléctrica mediante el método de cuatro terminales (a) alineados, (b) enfrentados dos a dos.	55
FIGURA 4.1 . Diagrama de bloques del sistema para medir velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas en función de la temperatura	59
FIGURA 4.2– Sistema experimental utilizado para realizar medidas de propagación de ondas ultrasónicas (a) Sistema Janis de ciclo cerrado de enfriamiento (b) Ampliación de la región donde se coloca la muestra.	60
FIGURA 4.2 - Diagrama de bloques del sistema para medir la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas en una muestra (superposición de ecos).	61
FIGURA 4.3.- (a) Pulso P y ecos (E1, E2, E3) originados por los dos pulsos generados en (c), (b) barrido del osciloscopio, (d) Intensificación selectiva de los ecos E3 y E4.	62
FIGURA 4.4.- Diagrama de bloques del sistema para medir la atenuación de ondas ultrasónicas en una muestra.	63
FIGURA 4.5 - Diagrama de bloques del sistema utilizado para enfriar la muestra.	64
FIGURA 4.6 – Determinación de la variación en el tiempo de tránsito, para la propagación de ondas ultrasónicas en una muestra.	66
FIGURA 4.7 - Diagrama de bloques del dispositivo utilizado para medidas de resistencia eléctrica mediante el método de cuatro terminales.	72
FIGURA 4.8 - Microscopía electrónica de barrido de la muestra M1 con aumento de (a) 2700 X, (b) 1000 X.	76
FIGURA 4.9 - Microscopía electrónica de barrido de la muestra M2, con aumento de 10.000X.	78
FIGURA 5.1: Ecograma para una frecuencia de 5 MHz en la muestra 1 obtenido a temperatura ambiente	80

FIGURA 5.2: Señal de video para una frecuencia de 5 MHz en la muestra 1, obtenido a temperatura ambiente	80
FIGURA 5.3 – Velocidad y atenuación ultrasónica en YBCO-123 para ondas longitudinales de frecuencia 5 MHz obtenidos en la corrida de enfriamiento de M 1.	83
FIGURA 5.4 - Velocidad y atenuación ultrasónica en YBCO-123 para ondas longitudinales de frecuencia 5 MHz al calentar la muestra.	84
FIGURA 5.5 – Velocidad y Atenuación de ondas ultrasónicas de 5MHz longitudinales en un ciclo completo de enfriamiento y calentamiento de la muestra (M1).	85
FIGURA 5.6 Velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas de 5 MHz transversales en un ciclo completo de enfriamiento y calentamiento de la muestra (M1).	86
FIGURA 5.7- Resistencia eléctrica de muestra de YBCO –123 medida por el método de las cuatro terminales entre 50 K y 320 K enfriando la muestra. El inset muestra en detalle la región 225 K - 290 K.	88
FIGURA 5.8 - Curva de momento magnético en función de la temperatura obtenida con un Squid en muestra de YBCO-123.	91
FIGURA 5.9 - Comparación de las curvas de resistividad y momento magnético en la región cercana a la transición superconductor	91
FIGURA 5.10 - Curvas de velocidad, atenuación y resistencia en función de la temperatura para muestra de YBCO – 123 M1-A al disminuir la temperatura.	93
FIGURA 5.11 - Logaritmo de la frecuencia en función del inverso de la temperatura del pico en la atenuación.	94
FIGURA 2.12 – Ajuste de (a) atenuación, (b) velocidad entre 200 K y 300 K, con modelo de relajación de Arrhenius.	95
FIGURA 5.13 - Atenuación de ondas de 5MHz – x y resistencia eléctrica, en el rango 20-210K para muestra de YBCO 123- M1-A	97
FIGURA 5.14 – Atenuación al calentar la muestra entre 40 K y 130 K.	99
FIGURA 5.15 – Atenuación en la región de bajas temperaturas, enfriando y calentando la muestra.	101
FIGURA 5.16 - Descomposición del pico de bajas temperaturas en la atenuación en tres picos en la corrida de (a) enfriamiento de la muestra, (b) calentamiento de la muestra.	101
FIGURA 5.17 – (a) Energía de disipación elástica Q^{-1} (atenuación) para muestras de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, con diferentes valores de x. Curvas medidas calentando la muestra. (b) Dependencia de los picos en la atenuación, del ciclo térmico realizado.	103

FIGURA 5.18– Ciclo de histéresis de la velocidad entre 20 K y 200 K y resistividad eléctrica de la muestra M1.	104
FIGURA 5.19 – Resultados de medidas de velocidad y atenuación de ondas de 5 MHz, momento magnético, y resistividad enfriando la muestra.	106
FIGURA 5.20 – Resultados de medidas de velocidad y atenuación de ondas de 5 MHz, momento magnético, y resistividad calentando la muestra.	106
FIGURA 5.21 - (a) Velocidad de ondas longitudinales de 12 MHz con $\vec{q} \parallel c$, (b) Velocidad de ondas transversales de 14.5 MHz, con $\vec{q} \parallel c$, (c) Velocidad de ondas longitudinales de 12 MHz, con $\vec{q} \parallel$ (plano basal). (ZHAO 1989)	107
FIGURA 5.22 - Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la muestra de YBCO-123 M2.	109
FIGURA 5.23 - Magnetización en función de la temperatura para la muestra M2.	109
FIGURA 5.24 – Resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética de la muestra M2 en la región cercana a la transición superconductora.	110
FIGURA 5.25 – Velocidad y atenuación de ondas longitudinales en muestra de YBCO123-M2 al bajar la temperatura entre 300 K y 120 K.	111
FIGURA 5.26 – Atenuación de ondas longitudinales en muestra de YBCO123 – M2	111
FIGURA 5.27– Velocidad de ondas longitudinales en muestra de YBCO123 – M2 al enfriar la misma, entre 150 K y 20 K.	112
FIGURA 5.28– Velocidad en muestra de YBCO123 M2 al realizar ciclo entre 150 K – 20 K y 20 K - 110 K.	112
FIGURA 5.29 - Plano basal de CuO – del YBCO-123.	114
FIGURA 5.30 – Dependencia con la temperatura del módulo de Young (E) y las pérdidas acústicas (Q^{-1}), para tamaño de grano (a) “grande”, (b) muy fino	116
FIGURA 5.31 - Variación de la velocidad longitudinal en función de la temperatura al calentar la muestra.	117
FIGURA 5.32 - Gráfico de Arrhenius del logaritmo de la frecuencia en función del inverso de la temperatura del pico en la atenuación.	120

Capítulo 1 Introducción

Los materiales superconductores son estudiados por diferentes técnicas desde su descubrimiento, debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas que lo hacen de interés científico y tecnológico. Una muestra de material superconductor presenta una caída brusca a cero de la resistividad, por debajo de cierta temperatura de transición (o temperatura crítica), acompañada de una exclusión total o parcial de flujo magnético en el interior de la muestra (POOLE 1995). Un análisis detallado de estas propiedades es realizado en el Capítulo 2 (2.1) de esta tesis. Por las propiedades antes mencionadas, los materiales superconductores tienen importantes aplicaciones como generadores, almacenadores de energía, en instrumentos médicos como equipos de resonancia magnética, SQUID, entre otros (U.S.D.E. 2003).

El estudio de los materiales superconductores comienza en 1911, cuando Onnes, encuentra que la resistividad del mercurio cae bruscamente a cero por debajo de 4.15 K. Hasta el año 1986, las temperaturas de transición más altas se encontraron en compuestos llamados A15, tales como Nb₃Sn, Nb₃Ga, Nb₃Ge con temperaturas críticas de 20 K aproximadamente. En dicho año se encuentra superconductividad en un compuesto diferente en composición y estructura cristalina, el BaLaCuO a una temperatura de 35 K. A partir de 1987, comienza una nueva era en el estudio de los superconductores, con el descubrimiento del primer compuesto con una temperatura de transición superior a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Dicho compuesto es estudiado en este trabajo, el YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO), cuya temperatura crítica es de 92 K, con las ventajas que esto supone tanto para su estudio como para ser utilizado en aplicaciones (POOLE 1995, CAVA 2000, entre otros). Son pocas las familias de superconductores cuya transición ocurre a temperaturas mayores a 77 K. Otro ejemplo son los llamados mercocupratos, como el HgBaCaCuO, con temperaturas de transición aún más altas (133K).

En este trabajo se realizó la caracterización ultrasónica, eléctrica y magnética de muestras superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en función de la temperatura, entre 20 K y temperatura ambiente. Las razones para elegir dicho material han sido su alta temperatura de transición superconductoras, así como también, la experiencia de investigadores de la región (en quienes nos apoyamos), con la técnica de fabricación de las muestras. En la sección 2.2.8 se detallan las características estructurales de este compuesto.

Las técnicas de caracterización aplicadas en superconductores, son en general, eléctricas y/o magnéticas, a través de medidas de resistividad y susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Estas permiten conocer de forma directa, la temperatura y las características de la transición superconductoras. La caracterización ultrasónica, mediante medidas de velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas en la muestra, aporta información sobre comportamiento mecánico del material, y permite conocer, por ejemplo, la existencia de transiciones en el mismo. Dichas medidas brindan entonces información adicional a las medidas de caracterización eléctrica y magnética, y son capaces de brindar información sobre aspectos del material que las otras técnicas no detectan. Asimismo, es importante conocer el comportamiento mecánico del material, teniendo en cuenta que en sus aplicaciones, éste puede formar parte de un dispositivo, donde se encuentre sometido a tensiones mecánicas. Se detallan en los capítulos 3 y 4, las técnicas de medida utilizadas.

No existe aún una teoría cerrada para los superconductores de alta temperatura, sobre los mecanismos y causas que llevan a la superconductividad y la forma en que esta ocurre. Por lo tanto entender los diferentes aspectos que se ven involucrados, mecánicos, magnéticos, eléctricos, permite comprender la forma en que éstos materiales se comportan. Esto es importante para buscar una teoría que los explique, así como para orientar la búsqueda de nuevos materiales superconductores.

Se encuentran en la literatura estudios de materiales superconductores utilizando técnicas ultrasónicas y de oscilaciones de bajas frecuencias, en particular medidas de velocidad de propagación y de atenuación de la onda en el medio (SUN 1988, TING 1993, CANELLI 1992, entre otros). Si bien existen medidas similares realizadas en muestras de YBCO, se encuentran discrepancias entre diferentes autores en los resultados y en la interpretación de los mismos, estando aún abierta la discusión.

En el laboratorio de ultrasonido se contaba con experiencia previa en el estudio de materiales por técnicas de ultrasonido, fundamentalmente en muestras metálicas cristalinas y cerámicas tanto ferroeléctricas como ferromagnéticas. No existía experiencia anterior en el estudio de materiales superconductores, por lo que este estudio significó un importante desafío.

El objetivo general planteado en este trabajo, ha sido entonces el estudio por diferentes técnicas de los materiales superconductores, en particular el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, el que, debido a sus características, era el más adecuado de los que se podían fabricar, para tales medidas.

Como objetivos específicos, se planteó caracterizar las propiedades elásticas de materiales superconductores de la familia YBCO, utilizando técnicas de ultrasonido. Esta caracterización no solo se realizó en una región circunscripta al entorno de la transición superconductora, sino que se extendió desde 20 K hasta temperatura ambiente. Para ello, se realizaron medidas de velocidad y propagación de ondas ultrasónicas en las muestras, utilizando el método del Pulso Eco, tanto en corridas de calentamiento como de enfriamiento de la muestra, a tasa muy controlada. Como forma de completar la caracterización del material, se realizan también medidas eléctricas y magnéticas.

Se propuso estudiar, además, la existencia de otras posibles transiciones de fase (estructurales) en el material, así como ciertos fenómenos de relajación anelástica no necesariamente asociados a dichas transiciones, y su posible relación con las propiedades eléctricas y magnéticas del material.

Por último se buscó determinar la eficacia de la técnica de ultrasonido como técnica alternativa para determinar de forma no ambigua y precisa, la temperatura de la transición superconductora, en vistas a la eventual implementación futura de una técnica de control no destructivo de estos materiales.

Capítulo 2 Revisión bibliográfica

2.1 – Superconductividad

Se describen a continuación las propiedades características de los materiales superconductores. Se comienza con una breve introducción histórica, donde se aprecia la rápida evolución que ha tenido el estudio de los superconductores en el correr del último siglo, y más aún en los últimos 15 años desde el descubrimiento de los llamados superconductores de alta temperatura, y como el tema esta lejos de cerrarse. Se describen brevemente las principales teorías existentes para explicar las propiedades de los superconductores, y las características de los dos tipos de materiales superconductores existentes llamados tipo I y II. Estos difieren fundamentalmente en sus propiedades magnéticas, estando los de alta temperatura en el segundo tipo. Dado que el material estudiado en este trabajo pertenece a los de alta temperatura, se detallan las características de los mismos, y en particular la estructura y propiedades del YBaCuO.

2.1.1 - “Evolución histórica”

Se le llama superconductividad a una combinación de propiedades eléctricas y magnéticas que ocurren en ciertos materiales, cuando éstos son enfriados por debajo de cierta temperatura, llamada temperatura crítica (T_C). Las características fundamentales que determinan la transición superconductor (SC), son la caída de la resistividad de la muestra bruscamente a cero y la exclusión total o parcial del flujo magnético en el interior de la misma, al enfriar el material por debajo de T_C . Estas temperaturas son extremadamente bajas, siendo las más altas encontradas hasta el momento del orden de 100 K.

El comienzo del estudio de éstos fenómenos comienza cuando en 1908 Kamerlingh Onnes consigue licuar el helio, con lo que es posible alcanzar temperaturas de pocos grados K. Comienza con éste hecho el estudio de las propiedades de la materia a bajas temperaturas. El fenómeno de la superconductividad es descubierto en el año 1911 por Onnes, quien encuentra que la resistividad del mercurio cae bruscamente a cero por debajo de los 4.15 K. Pasaron 17 años para que se encontrara otro elemento con características semejantes, el niobio, cuya resistencia presenta el mismo comportamiento, pero a una temperatura de 9.2 K. En 1913, se encuentra que la aplicación de un campo magnético suficientemente alto destruye la superconductividad, y tres años más tarde, que lo mismo sucede frente a la aplicación de una corriente alta, lo que hace que el material que se encuentra en el estado superconductor pase al estado normal. En 1924, se descubre que no hay cambios en el espectro de difracción de rayos x al pasar del estado normal al superconductor, por lo que éste no estaría necesariamente relacionado a cambios estructurales, al menos en los de bajas temperaturas estudiados hasta ese momento. En el año 1933 se encuentra la segunda característica fundamental de los materiales superconductores, el diamagnetismo. Esto fue descubierto por Meissner y Ochsenfeld, y dicho fenómeno lleva el nombre de efecto Meissner. Hasta el año 1986, las temperaturas de transición más altas se encontraron en compuestos llamados A15 tales como Nb_3Sn , Nb_3Ga , Nb_3Ge con temperaturas críticas de 20 K aproximadamente. A partir de 1986 comienza una nueva etapa en el estudio de los superconductores, al descubrirse el primero de los llamados de altas temperaturas. Es en ese año donde se encuentra superconductividad en el $BaLaCuO$, cuya temperatura crítica es de 35 K. Le siguieron luego el YBCO, con T_c de 95 K, en el cual se encontró superconductividad en 1987. El YBCO es el primer superconductor cuya temperatura supera la del nitrógeno líquido (77 K), con las ventajas que esto supone a la hora de realizar estudios experimentales y de utilizar el material en aplicaciones. Los compuestos que actualmente presentan temperaturas de transición más altas son los compuestos con mercurio, $HgBaCaCuO$ y $HgPbCaCuO$ ambos a 133 K, en los cuales se descubrió superconductividad en el año 1992 (POOLE 1995, CAVA 2000). Recientemente, en el año 2001 se descubre un nuevo superconductor de composición diferente a los anteriores, el MgB_2 , cuya temperatura

crítica es de 39 K. El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura implica un cambio notorio en cuanto a su estudio y fundamentalmente a sus aplicaciones, respecto a los primeros superconductores. Es de tener en cuenta que salvo alguna excepción parece ser de vital importancia la presencia de Cu y O en los superconductores de alta temperatura.

Por mucho tiempo se creyó que todos los superconductores se comportaban de forma similar, pero se ha encontrado que existen dos clases de éstos, llamados tipo I y tipo II, los cuales difieren sobre todo en las propiedades magnéticas, las que se detallan más adelante, en este capítulo. Todos los superconductores de altas temperaturas encontrados hasta el momento pertenecen a la segunda clase, o sea son superconductores del tipo II.

Existen varias teorías desarrolladas a partir de 1950, que modelan y explican las propiedades de los superconductores del tipo I y algunas de las propiedades de los de tipo II. En los últimos años han surgido también diferentes teorías específicas para los superconductores de altas temperaturas, aunque el tema está aún abierto ya que no está completamente establecido el mecanismo que genera la superconductividad de alta temperatura.

2.1.2 - Propiedades de los superconductores.

Resistencia cero

Como se mencionó anteriormente, una de las características de los materiales superconductores es la caída “brusca” a cero de la resistividad al enfriar la muestra por debajo de una temperatura crítica que depende de cada material.

Región normal o materiales normales (no superconductora)

En general, la resistividad de un material sólido, decrece al ser enfriado. La corriente eléctrica es normalmente transportada por los electrones de conducción, que pueden sufrir scattering ya sea con impurezas, defectos de la red, o por interacción electrón-fonón. Las impurezas producen un término en la resistividad que es independiente de la temperatura. En una red cristalina perfecta, los electrones pueden pasar por el cristal sin experimentar resistencia. Cuando la temperatura es

mayor a 0 K, las vibraciones de los átomos producen desplazamientos de las posiciones de equilibrio de éstos, y el cristal ya no presentará una periodicidad perfecta. A esto se agrega la presencia de defectos o impurezas del material. Entonces la resistividad total en un conductor metálico, es la suma de la contribución debida a las impurezas mas un término proveniente de la interacción con los fonones de la red.

$$r(T) = r_0 + r_f(T) \quad (2.1)$$

En las regiones de altas temperaturas ($T \gg J_D$ Temperatura de Debye) el número de fonones es proporcional a al temperatura, y por lo tanto también lo es la resistividad. A temperaturas bajas pero finitas ($T \ll J_D$), la resistividad es proporcional a T^5 . A esta región de temperaturas se le llama región de Bloch.

Entonces solo a 0 K, donde no se tiene excitación térmica, y para materiales extremadamente puros donde no hay distorsiones de la red, la resistividad de un material alcanzaría un valor nulo. (ROSES INNES 1994)

Los materiales superconductores presentan entonces una característica muy particular, ya que la resistividad se hace cero a temperaturas finitas. En los superconductores de bajas temperaturas la transición ocurre en la región de Bloch, mientras que en los de altas temperaturas se da en la región lineal, como se observa en la figura 2.1.

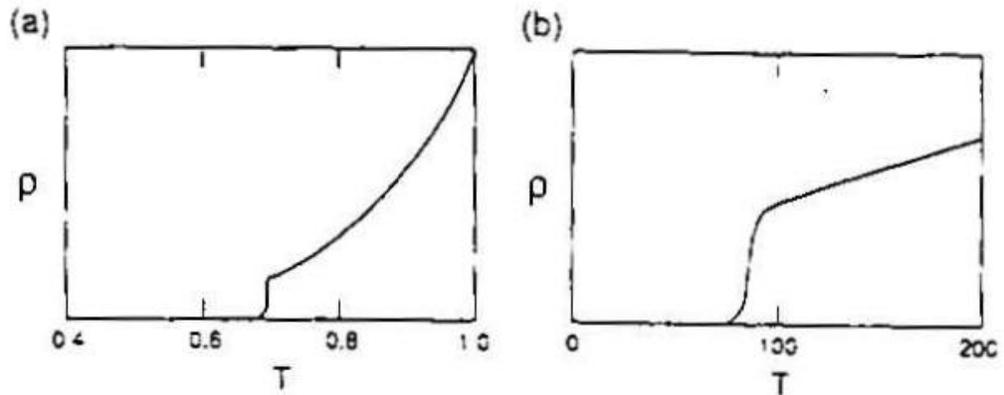


FIGURA 2.1–Resistividad en la región de la transición superconductor para (a) un superconductor de baja temperatura crítica (b) un superconductor de alta temperatura crítica (POOLE 1995).

Como una de las características de la transición superconductor está dada por la caída a cero de la resistividad, las medidas eléctricas son una forma directa de determinar la transición.

Dependiendo de la pureza y de las características físicas de la muestra, la transición del estado normal al superconductor puede ocurrir tanto gradualmente, como de forma brusca. Experimentalmente se encuentra que en muestras cristalinas de alta pureza, la transición es extremadamente estrecha. En otros casos la misma es ancha, resultando incluso del orden de la temperatura de transición, como se muestra en la figura 2.2 (a, b). En la literatura comúnmente se muestran resultados para muestras pequeñas, donde las transiciones son estrechas. Sin embargo, al estudiar muestras de tamaño grande, como las requeridas para análisis por técnicas ultrasónicas, en las cuales es más difícil obtener homogeneidad en toda la muestra, se obtienen en general, transiciones más anchas.

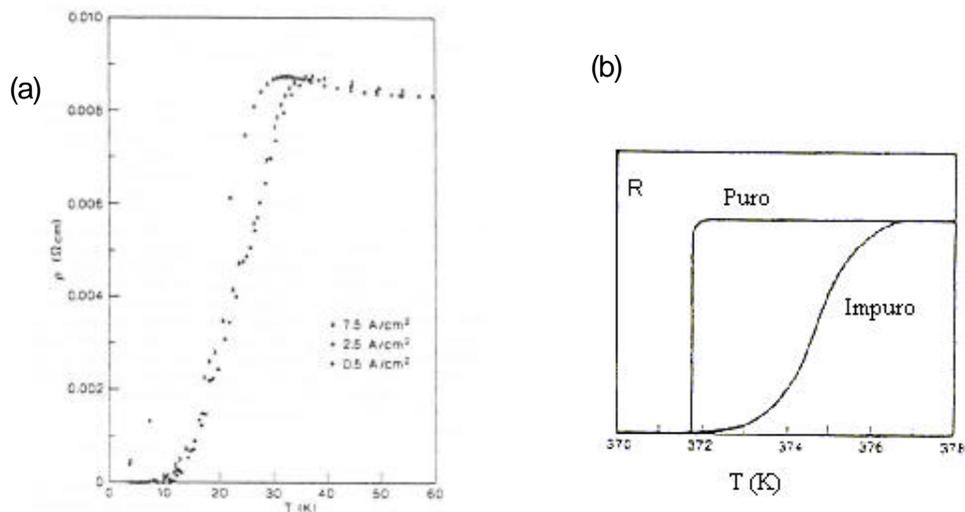


FIGURA 2.2 – (a) Resistividad en función de la temperatura, de un superconductor de alta temperatura crítica (POOLE 1995), (b) Resistividad de dos muestras de diferente pureza de un mismo compuesto superconductor metálico (Modificado de ROSES-INNES 1994)

El ancho de la caída a cero de la resistencia resulta ser una medida de la pureza, calidad y características de la muestra. Si bien el tener una muestra pura da como resultado una caída mucho mas brusca y estrecha, en las muestra impuras de un

mismo material, se consigue un aumento en la temperatura donde comienza la transición, lo que se puede observar en la figura 2.2 (b).

Existen numerosos criterios para definir la temperatura de transición, y se está lejos de tener un criterio común en la literatura. Según Poole (1995), algunos autores la definen como el punto donde la resistividad comienza a caer bruscamente cambiando el valor de la pendiente, abandonando el régimen lineal (*onset*), otros como el valor al 5%, 10%, al punto medio, 90 %, o el llamado *zero point*, donde la muestra se hace totalmente superconductora. El punto de *onset* se considera un parámetro importante desde el punto de vista físico, ya que es donde comienzan a formarse regiones superconductoras, mientras que el punto cero es un valor importante cuando se trata de aplicaciones donde se requiere que el material sea ya capaz de soportar supercorrientes. Es importante recordar que cada criterio corresponde a un significado físico diferente, y no es uno mejor que otro sino que representan diferentes etapas de la transición. Esto debe ser tenido en cuenta al interpretar los resultados y al comparar las medidas eléctricas con las obtenidas por otros métodos.

Diamagnetismo perfecto – Efecto Meissner

Si bien una de las características del estado superconductor es la caída a cero de la resistividad, un superconductor no es únicamente un conductor perfecto, sino que presenta además características magnéticas particulares.

La segunda propiedad que define a un superconductor es el diamagnetismo perfecto ($\epsilon = -1$). Estos materiales tienen la propiedad de expulsar el flujo de campo magnético de su interior. Por tanto si se coloca un material en el estado superconductor dentro de un campo magnético, las líneas de campo lo rodearán, siendo siempre cero el campo en su interior. Esta segunda característica hace posible identificar materiales superconductores y determinar la transición mediante medidas de susceptibilidad magnética.

Cuando se estudian materiales granulares se tiene una mezcla de material superconductor con interfaces no superconductoras entre los granos. Entonces la

susceptibilidad será un promedio entre la parte normal ($c=0$) y la superconductor ($c=-1$).

Se deben diferenciar dos aspectos relacionados al diamagnetismo perfecto en un superconductor. Por un lado, si un material en estado normal es enfriado por debajo de T_c sin campo magnético (*ZFC-zero field cooling*), y luego es colocado en presencia de un campo, el flujo del campo será excluido del superconductor. A este efecto se le llama exclusión de flujo magnético. De otra forma, si el mismo material es colocado en el estado normal en un campo magnético el campo penetrará en el material, pero al ser enfriado por debajo de T_c en presencia del campo (*FC-field cooling*), éste será expulsado del material. A este fenómeno se le llama expulsión de flujo magnético o efecto Meissner. Estas dos situaciones son ilustradas en la figura 2.3 (a) (POOLE 1995). Entonces, sin importar la secuencia realizada, el estado final es el de expulsión de campo en el interior del superconductor.

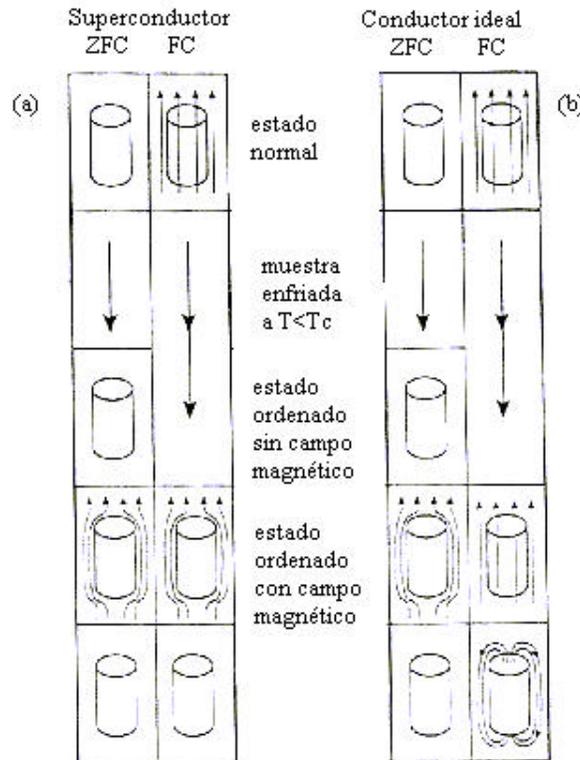


FIGURA 2.3 – Comportamiento de un material (a) superconductor (b) conductor perfecto al ser enfriado por debajo de la temperatura de transición en presencia y en ausencia de campo magnético aplicado.(Modificada de POOLE (1995))

Las propiedades magnéticas de un material superconductor no pueden ser derivadas únicamente de las ecuaciones de Maxwell, suponiendo como hipótesis adicional solamente la condición de conductividad perfecta. Realizando un análisis similar al efectuado para un superconductor en el párrafo anterior, para un conductor perfecto, se obtiene la situación ilustrada en la figura 2.3 (b), la que se detalla a continuación. Supongamos que se enfría una muestra de un material, que por debajo de cierta temperatura se transforma en un conductor perfecto. La resistencia alrededor de cualquier circuito cerrado dentro del material será cero, y por lo tanto no habrá cambio en el flujo de campo magnético a través de la superficie delimitada por el mismo. Por lo tanto, si es enfriado en ausencia de campo aplicado, y el mismo se aplica cuando el material se comporta como un conductor perfecto, dado que la densidad de flujo magnético no puede cambiar, la misma debe ser cero luego de aplicado el campo. Por otro lado, si el campo es aplicado antes de comenzar la transición, el flujo de campo penetra en el material. Si luego el mismo es enfriado, la distribución de flujo en su interior no se altera. La pérdida de resistencia eléctrica no tiene efecto en la magnetización del material. Si ahora se reduce a cero el campo aplicado, el material permanece magnetizado.

Entonces un superconductor no es solamente un conductor perfecto, y sus propiedades magnéticas no son consecuencia de las ecuaciones de Maxwell.

Teoría de London

Aplicando las ecuaciones de la electrodinámica a un conductor perfecto se obtiene la siguiente ecuación diferencial para \dot{B}

$$\nabla^2 \dot{B} = \frac{1}{\alpha} \dot{B} \quad (2.2)$$

donde α se define como $m/\mu_0 n_S e^2$, donde n_S es la densidad de “superelectrones”, capaces de transportar corrientes sin resistencia.

Esta ecuación implica que no pueden ocurrir cambios con el tiempo, de la densidad de flujo magnético en el interior del material. Si bien la ecuación (2.2) describe completamente el comportamiento magnético de un conductor perfecto, no es suficiente para explicar el comportamiento magnético de un superconductor. El efecto Meissner indica que no solo la densidad de flujo magnético debe ser constante

en el tiempo, sino que además su valor debe ser siempre cero. Entonces, no solo \dot{B} debe decaer rápidamente dentro del superconductor, sino también B . En este sentido, en 1935 London propone que el comportamiento de los superconductores se describe completamente si la ecuación (2.2) es aplicada a B , además de a \dot{B} , o sea:

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda} B \quad (2.3)$$

Entonces B decae exponencialmente dentro del superconductor.

Las ecuaciones que se derivan de esta hipótesis, llamadas ecuaciones de London, explican las propiedades de los superconductores:

$$B = -m_0 I_L^2 \nabla \times J \quad (2.4)$$

$$J = \frac{1}{m_0 I_L^2} E \quad (2.5)$$

donde I_L ($\sqrt{\lambda}$) es la longitud de penetración de London, definida como la distancia dentro del conductor a la cual B decae a $1/e$.

Estas ecuaciones son derivadas a partir de consideraciones fenomenológicas, del comportamiento de los superconductores, y la teoría de London logra una descripción correcta del efecto Meissner. Sin embargo es una teoría clásica, que presenta entonces algunas limitaciones. Más adelante, se comenta una teoría alternativa (Teoría de Ginzburg-Landau GL), que incorpora el carácter cuántico del comportamiento de los electrones, y una teoría microscópica (BCS). Las ecuaciones de London, se derivan a partir de la teoría de GL, suponiendo una forma particular para expresar el potencial vector A , como se detalla más adelante en este capítulo.

Superconductores tipo I y tipo II

Por debajo de T_c el estado superconductor tiene una energía libre menor que el estado normal, pero adicionalmente se tiene la expulsión de flujo magnético. Esto implica un costo de energía magnética que debe ser menor, que la energía de condensación ganada al pasar al estado superconductor. Si el campo externo se aumenta al punto de que la energía magnética requerida para mantener la expulsión de flujo, sea mayor a la ganancia de energía de condensación, el material volverá al

estado normal (CYROT 1992). La superconductividad también es destruida al pasar una corriente excesiva a través del material, que genere un campo magnético que supere el valor crítico.

Los materiales que expelen completamente el flujo magnético hasta pasar al estado normal, se llaman superconductores tipo I. El campo requerido para destruir la superconductividad, denominado campo crítico B_c , varía con la temperatura en la forma

$$B_c = B_0 \left(1 - (T/T_c)^2 \right) \quad (2.6)$$

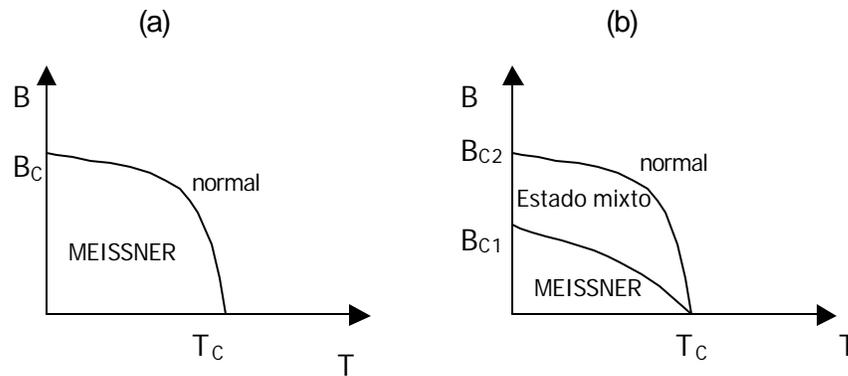


FIGURA 2.4 – Diagrama de fase magnética para un superconductor (a) tipo I y (b) tipo II

Durante mucho tiempo se creyó que todos los superconductores se comportaban en la forma que lo hacen los del tipo I (superconductores convencionales), y efectos diferentes que eran observados se atribuían a la presencia de impurezas en la muestra. En 1957, Abrikosov analiza la existencia de otro tipo de superconductores con algunas características diferentes a los conocidos hasta el momento.

Los superconductores tipo II se diferencian de los convencionales, fundamentalmente en las propiedades magnéticas. En la figura 2.4 se muestra el comportamiento magnético de ambos tipos de superconductores. Para los materiales tipo II, existen dos valores de campo crítico B_{c1} y B_{c2} . Cuando el campo es menor que B_{c1} el flujo es expulsado totalmente, y el material se comporta como un superconductor de tipo I. Cuando el campo magnético aplicado supera B_{c1} , el flujo magnético comienza a penetrar en la muestra en unidades cuantizadas formando dominios de simetría cilíndrica (vórtices). Estos vórtices están formados por una

región central normal, rodeada de una región superconductor donde persisten las supercorrientes. El campo magnético tiene un valor alto en el centro del vórtice, y su valor decae exponencialmente. A este estado se le denomina estado mixto. Al aumentar el valor del campo magnético, comienzan a penetrar en la muestra más vórtices. Para campos mayores a un segundo valor crítico (B_{c2}), los vórtices comienzan a solaparse, y el material pasa al estado normal dejando entonces de ser superconductor. En la figura 2.5, se muestra un esquema de estos vórtices de flujo magnético.

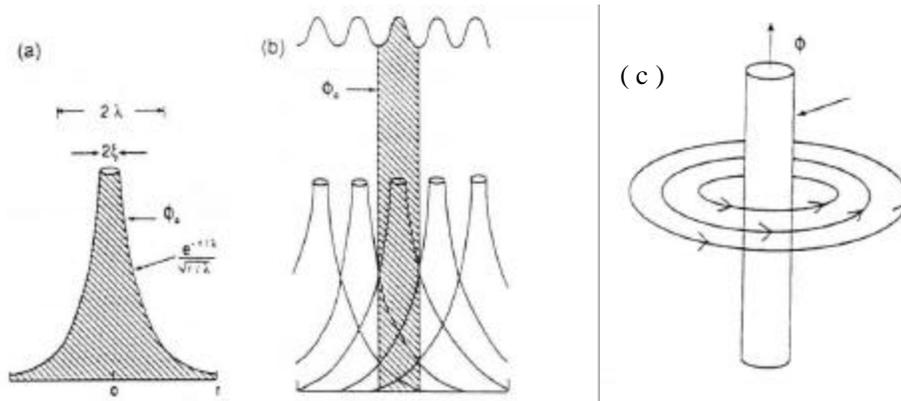


FIGURA 2.5 - (a) Vórtices de flujo magnético (b) solapamiento de vórtices (c) un vórtice de flujo de campo magnético (POOLE, 1995)

El flujo magnético a través de cada vórtice, es una unidad cuantizada del mismo de valor

$$\Phi_0 = h / 2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ weber}$$

donde h es la constante de Planck y e la carga del electrón.

La mayoría de los materiales utilizados en aplicaciones tecnológicas pertenecen al tipo II. Esto se debe a que son capaces de soportar campos magnéticos más altos que los del tipo I, así como mayores corrientes. Por otro lado el desplazamiento de los vórtices en el estado mixto, genera una disipación no deseada de energía. Entonces se debe prevenir el movimiento de los vórtices cuando se buscan aplicaciones de altas corrientes, manteniéndolos fijos en el material. A esto se le

llama “*vortex pinning*” y se logra, por ejemplo, agregando impurezas al material (CYROT 1992).

Efecto isotópico

En 1950 se descubre otra propiedad de los superconductores llamada efecto isotópico. Se encuentra que la temperatura crítica de muestras de diferentes isótopos del mismo material es diferente.

Cuando un elemento tiene más de un isótopo la temperatura crítica depende de la masa isotópica en la forma

$$M^{\alpha} T_C = cte. \quad (2.7)$$

donde α es una constante que para la mayoría de los elementos se puede tomar como $\frac{1}{2}$. Este fenómeno refuerza la hipótesis de la interacción electrón – fonón, como importante en el mecanismo superconductor, en los superconductores convencionales.

El efecto isotópico, ha sido estudiado también en los superconductores de alta temperatura, donde se ha encontrado que el mismo es débil. El exponente α es aproximadamente 0.02 para el YBCO, y 0.15 para el LBCO (LaBaCuO), obtenidos al sustituir ^{18}O por ^{16}O (CYROT 1992, BATTLOG 1987).

2.1.3- Termodinámica De La Transición Superconductor

Calor específico

Las medidas de calor específico son muy estudiadas ya que éstas brindan información volumétrica (bulk) de la muestra. En el estado normal, el calor específico se puede separar en dos contribuciones: un término C_{latt} debido a la contribución de los fonones de la red que depende de T^3 y tiene un efecto mayor a altas temperaturas, y otro término C_{el} , proveniente de la contribución electrónica, lineal con T y cuyo efecto es importante a bajas temperaturas.

La transición del estado normal al superconductor en ausencia de campo magnético aplicado es una transición de segundo orden, o sea que no hay calor latente. En estas la entropía es continua en la transición, y existe una discontinuidad en el calor específico. Medidas de calor específico en un superconductor metálico se muestran en la figura 2.6. La teoría BCS predice el valor del salto en el calor específico en T_c .

Para los elementos simples en general se observan valores cercanos a lo esperado según ésta teoría, aunque en los de alta temperatura los resultados no coinciden con el valor dado por dicha teoría.

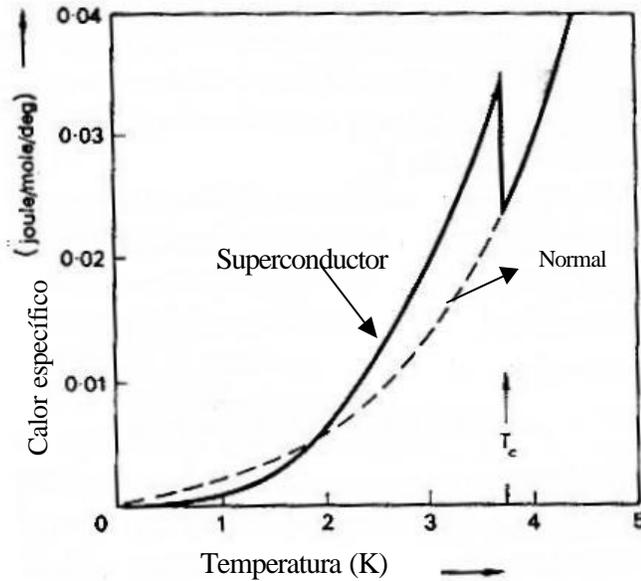


FIGURA 2.6 - Calor específico para un superconductor metálico (ROSES-INNES 1994)

Para $T \ll T_c$ la teoría BCS predice un decaimiento exponencial de la contribución electrónica al calor específico

$$C_S \propto e^{-\Delta/k_B T} \quad (2.8)$$

En los superconductores de bajas temperaturas, la temperatura de transición está bastante por debajo de θ_D , por lo que el término electrónico en el calor específico es apreciable. Este no es el caso de los HTSC donde la transición ocurre donde domina el término vibracional frente al electrónico. Por esta razón, el salto observado en el calor específico, en los superconductores de alta temperatura suele ser muy pequeño (POOLE 1995).

2.1.4- Longitud de penetración y longitud de coherencia

Longitud de penetración.

Por ser los superconductores materiales diamagnéticos, las corrientes eléctricas no pueden penetrar en la muestra, sino que quedan confinadas en una pequeña capa desde su superficie.

Si la muestra se coloca en un campo magnético externo, las corrientes que circularán de forma de cancelar el flujo dentro del material, lo hacen dentro de esa región, cuya profundidad es llamada longitud de penetración. Esta longitud, fue mencionada anteriormente, en el marco de la Teoría de London. Por lo tanto el flujo magnético no es cero en toda la muestra, sino que existe una distancia característica desde el borde de la misma donde el campo B logra penetrar, y dentro de la cual el campo decae exponencialmente hacia el interior de la muestra. La longitud de penetración λ depende de cada material y varía además con la temperatura. Para el caso del YBCO – 123 esta longitud es de 170 nm.

Longitud de coherencia

Otra magnitud importante que caracteriza a un material superconductor es la longitud de coherencia ξ . Un modelo sencillo para explicar algunas de las propiedades de los superconductores consiste en el llamado modelo de los dos fluidos. Este modelo postula que algunos electrones pertenecen a un fluido de electrones normales, y otro de super electrones los cuales no interactúan. Las densidades de cada fluido n_s y n_n son funciones de la temperatura, y su suma es una densidad total de electrones de conducción n constante

El concepto de longitud de coherencia fue introducido por Pippard (1953), quien lo explicó de la siguiente forma según ROSE INNES (1994): el estado superconductor es un estado altamente ordenado, o sea que bajo el modelo de los dos fluidos, los superelectrones tendrían mayor orden que los electrones normales. Entonces el orden del sistema estaría dado por la densidad de superelectrones. Pippard considera que el número de superelectrones n_s no puede cambiar rápidamente con la posición dentro de la muestra, sino que solo lo hace apreciablemente dentro de una distancia ξ que para los superconductores puros es del orden de 10^{-4} cm. Cuando el superconductor presenta impurezas esta longitud se

reduce. Por ejemplo, para el YBCO – 123, la longitud de penetración es de 2.3 nm (CYROT 1992).

2.2.5 - Teoría de Ginzburg-Landau (1950)

La teoría de Ginzburg-Landau es una teoría fenomenológica, que involucra elementos cuánticos en sus hipótesis. Se describe la superconductividad en términos de un parámetro de orden complejo Ψ que describe el comportamiento de los “super electrones”. Esta función de onda es tal que $|\Psi|^2$ es la densidad de super electrones. En las transiciones de fase donde se pasa de un estado ordenado a otra fase de desorden, se puede definir un parámetro de orden que toma valores diferentes en cada estado. La teoría de GL asume que en el estado superconductor la corriente es transportada por super electrones de masa $m^* = 2m$, y de carga $e^* = 2e$ y densidad $n_s^* = n_s/2$. La carga es negativa para portadores electrones, y positiva para huecos. Este último caso es lo que se tiene en la mayoría de los superconductores de alta temperatura. Los super electrones comienzan a formarse en la temperatura de transición, y su número aumenta al disminuir la temperatura, por lo tanto su densidad es una medida del orden que existe en el estado superconductor. El parámetro de orden es cero para la temperatura crítica, y su valor aumenta hasta el máximo en 0 K. Las propiedades termodinámicas del estado superconductor se pueden describir en función de la energía libre de Gibbs G. Lo que propone la teoría de GL es que cerca de la temperatura de transición la densidad de energía libre de Gibbs se puede expandir como función local del parámetro de onda. Imponiendo que G tenga un mínimo con respecto a variaciones del parámetro de onda obtenemos la primera ecuación de GL.

$$\frac{1}{2m'}(i\hbar\nabla + e'A)^2\Psi + a\Psi + b|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (2.9)$$

Para obtener la segunda ecuación de GL se impone que G también tenga un mínimo respecto a variaciones del potencial vector A.

$$\nabla_x\nabla_x A + \frac{i\hbar e'}{2m'}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) + \frac{e'^2}{m'}A|\Psi|^2 = 0 \quad (2.10)$$

Se obtienen entonces dos ecuaciones diferenciales acopladas, funciones del parámetro de orden y del potencial vector, las que se resuelven para determinar las propiedades del estado superconductor. Las ecuaciones de GL se pueden escribir en forma normalizada a través de un cambio de coordenadas que involucra la profundidad de penetración, la longitud de coherencia y la unidad cuantizada de flujo magnético.

En el marco de esta teoría se define el radio entre las longitudes de penetración y de coherencia

$\kappa = \lambda / \xi$ el cual marca la frontera entre los superconductores tipo I y II, teniendo que si $\kappa > 1/\sqrt{2}$ se está ante superconductores del tipo II y en el caso contrario ante superconductores del tipo I.

Esta teoría recupera las ecuaciones de London (ec. 2.4, 2.5), tomando como potencial vector: $\vec{A} = -m_0 I_L^2 \vec{J}$.

2.2.6 - TEORÍA BCS

La teoría BCS, es propuesta en el año 1957 por Barden, Cooper, y Schrieffer. La misma es una teoría microscópica y permite predecir muchas de las propiedades de los superconductores de bajas temperaturas. De todas formas algunas de las propiedades de los HTc son consistentes también con ésta teoría. Además, la teoría de GL puede ser derivada de la teoría BCS. Se describen cualitativamente los aspectos más importantes de esta teoría siguiendo el desarrollo realizado por ROSE-INNES (1994).

Un paso previo a ésta teoría, es dado en 1950 por Fröhlich, quien encuentra que la interacción electrón-fonón permite acoplar dos electrones de forma que actúe como si hubiera interacción directa entre éstos. Lo que se postula es que en dicha interacción un electrón emite un fonón que es inmediatamente absorbido por otro. Es como si la interacción electrón – electrón sea transmitida por un fonón. La suposición de ser la interacción electrón – fonón la responsable de la superconductividad le permitió a Fröhlich predecir el efecto isótopo antes de que éste fuera descubierto experimentalmente. El siguiente paso en el desarrollo de ésta teoría

fue dado por Cooper, quien estudió que sucede cuando dos electrones son agregados a un metal en el cero absoluto.

Estos electrones, son forzados a ocupar estados con momento $p > p_F$ debido al principio de exclusión de Pauli (donde $p_F = \sqrt{2mE_F}$ y E_F es la energía de Fermi), y se tendrá por lo tanto un aumento en la energía cinética del sistema. Cooper demostró que entre éstos dos electrones existe una atracción débil, que tiene su máximo valor cuando los estados de los electrones que intervienen tienen igual momento, y spins opuestos. Solo los electrones que se encuentran cerca de la superficie de Fermi tenderán a formar pares, que son llamados pares de Cooper. Estos pares de electrones están continuamente formándose y destruyéndose. Al enfriar la muestra por debajo de T_c , los electrones normales comienzan a transformarse pasando al estado de super electrones.

Uno de los resultados más relevantes de esta teoría es la existencia de un gap de energía en la densidad de estados. Este gap (Δ) es dependiente de la temperatura presentando cerca de T_c la siguiente dependencia con la temperatura:

$$\Delta(T) = 3.2k_B T_C \left[1 - \frac{T}{T_C} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

En la temperatura de transición el calor específico presenta una discontinuidad dada, según esta teoría, por la relación:

$$\frac{\Delta C}{C_n} = 1.43$$

donde C_n es el calor específico de un metal normal a bajas temperaturas, el que está dado por la ecuación:

$$C_n = \frac{2p^2}{3} N(E_F) k_B T \quad (2.12)$$

con lo que la discontinuidad en el calor específico se puede escribir como:

$$\Delta C = 9N(E_F) k_B^2 T_C$$

A bajas temperaturas la teoría BCS predice una variación exponencial del calor específico con la temperatura según la ecuación:

$$C \approx \exp\left(-\frac{\Delta(0)}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

Así, la variación del calor específico está directamente relacionada con la existencia del gap de energía en los superconductores. Así, medidas de calor específico permiten obtener información acerca del gap superconductor.

2.2.7 - Superconductores de alta temperatura.

Los superconductores de alta temperatura son descubiertos a partir de 1987, y si bien sus temperaturas de transición se encuentran unos 200 K debajo de la temperatura ambiente, éstas son bastante más altas que las de los primeros materiales encontrados. El hecho de pasar al estado superconductor a temperaturas más altas hace posibles mayores aplicaciones y facilita su estudio, entre otras cosas por superar la barrera del nitrógeno líquido (77 K).

Estos superconductores han sido altamente estudiados desde su descubrimiento hasta hoy, tanto por sus aplicaciones como también porque aún no es totalmente entendido el fenómeno de la superconductividad a altas temperaturas, si bien se han desarrollado varias teorías que tratan de explicarlo. (referencias a artículos de teorías de HTCS)

Los superconductores de altas temperaturas encontrados hasta el momento, tienen algunas características comunes, que son útiles a la hora de entender el fenómeno o de investigar nuevos materiales superconductores.

Los superconductores de altas temperaturas se caracterizan por tener, en su gran mayoría, una estructura de planos, donde aparecen planos vecinos de óxido de cobre, separados de otro grupo de dichos planos, por planos de óxidos de otros metales llamados planos aislantes. A este tipo de compuestos se les llama cupratos. Se le asigna una fundamental importancia a las propiedades de los superconductores de altas temperaturas el hecho de estar formados por planos de CuO, asociándose a éstos tanto la conductividad eléctrica como la superconductividad. Se ha encontrado que la cantidad de planos vecinos de CuO influye de manera directa en aumentar la temperatura de transición, y que éstas propiedades son levemente modificadas si se cambia el elemento de los planos intermedios. Se ha encontrado también que el número óptimo de planos de CuO es tres, y que con mayor cantidad la temperatura

crítica comienza a decrecer (ROSES-INNES 1994, KUZEMSKAYA 2002, KITAZAWA 2000).

Otra cuestión aún abierta, y discutida recientemente por KITAZAWA (2000), es si la superconductividad de alta temperatura (superando la del nitrógeno líquido) está limitada a los compuestos llamados cupratos. Si bien luego del descubrimiento de éstos, se ha buscado la superconductividad en otro tipo de compuestos, como ser: Sr_2RuO_4 (1K), AC_{60} (33K), $(\text{Ba,K})\text{BiO}_3$ (31K), $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ (23K), y recientemente el MgB_2 la más alta temperatura alcanzada no supera los 40 K. En este mismo sentido, DOW (2002) analiza la existencia de superconductividad en el compuesto Sr_2YRuO_6 , dopado en pequeñas cantidades con Cu en los sitios ocupados por el Ru. Este compuesto que tiene una temperatura de transición de 45 K, no está formado por planos de CuO , y el porcentaje de Cu es muy bajo como para asociarlo a las propiedades superconductoras.

2.2.8 –ESTRUCTURA del YBCO123

Se analizarán a continuación las características estructurales y propiedades fundamentales del compuesto estudiado, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO-123).

Este material fue descubierto en el año 1987 por el equipo de P. Chu y M.K.Wu (CAVA 2000). La fórmula del YBCO-123 se escribe como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, y su estructura y propiedades dependen del contenido exacto de oxígeno. Este compuesto es superconductor solamente si $x > 0.4$.

La mayoría de los compuestos superconductores tienen estructuras cristalográficas de alta simetría, en general cúbicas, pero algunos como ser los de altas temperaturas tienen estructuras de menor simetría, siendo en su mayoría tetragonales u ortorómbicos. La estructura del YBCO-123 puede ser tanto tetragonal como ortorómbica, presentándose siempre en la segunda por debajo de su temperatura de transición, que ocurre aproximadamente en 92 K. Por lo tanto en el estado superconductor el compuesto posee siempre una estructura ortorómbica. Dicha estructura se muestra en la figura 2.7. En esta fase los átomos de oxígeno están ordenados en cadenas -Cu-O a lo largo de la dirección *b*. En la dirección *a* se

tiene una vacancia de oxígeno, que provoca que la celda unidad se comprima levemente, resultando en una distorsión de tipo rectangular de la celda, donde $a < b$.

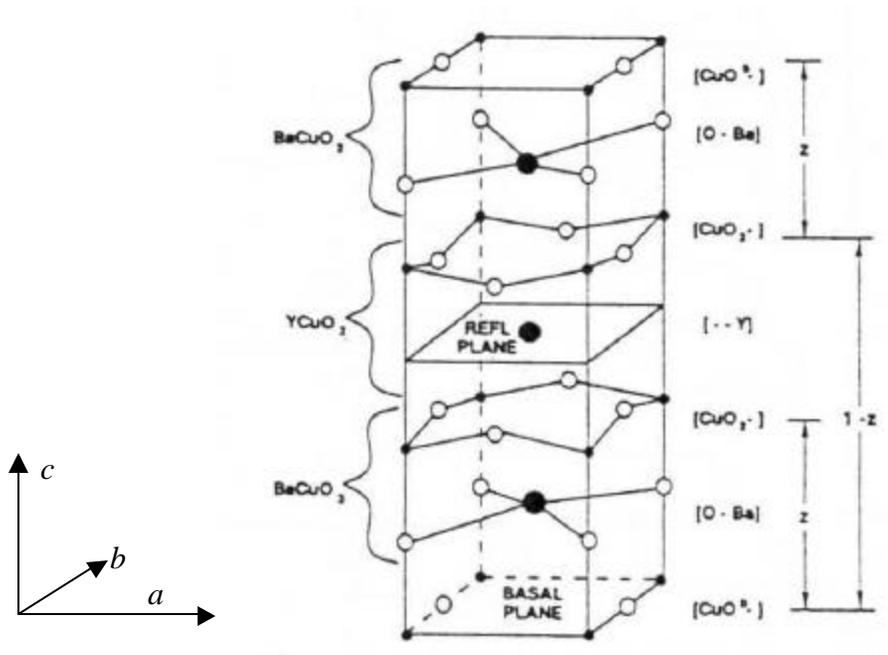


FIGURA 2.7 – Estructura del YBCO – 123 (POOLE 1995)

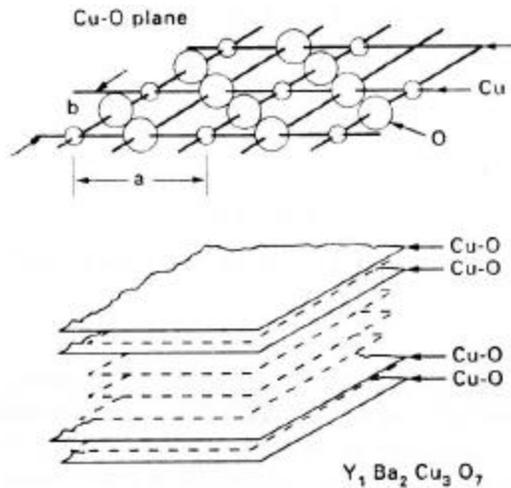


FIGURA 2.8 - Esquema de la estructura de planos del YBCO – 123 (ROSE-INNES 1994)

En la figura 2.8, se muestra un esquema de la estructura del YBCO-123, donde se observa su estructura de planos. El compuesto está formado por tres planos de CuO, entre dos planos que contienen Ba y O, y uno que contiene Y. Si se analiza su

estructura en cada plano, se tiene que los planos CuO tienen dos vacancias de O, y los de itrio tienen 4 vacancias de oxígeno.

Muchos de los superconductores de alta temperatura son variaciones de las estructuras llamadas perovskitas. En particular, el material utilizado en este trabajo, el YBCO-123 presenta dicha característica, estando formado por un apilamiento (*stacking*) de estructuras perovskitas. Las perovskitas, son cerámicas (sólidos que combinan entre sus componentes elementos metálicos con no metálicos, en general oxígeno) con una disposición atómica característica. El compuesto prototipo de las perovskitas es el titanato de bario BaTiO_3 , y en general la estructura en su forma ideal se describe por la fórmula ABX_3 , y está dada por cubos compuestos de tres elementos en la proporción 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no metálicos. El elemento A está en el centro de cada cubo, 8 elementos B ocupan los vértices, y los aniones X están en los puntos medios de las 12 aristas del cubo. Existen numerosas variedades de perovskitas, ya sea manteniendo la estructura ideal, así como con modificaciones de la misma, incluyendo numerosos elementos en su formación. Es aquí donde surge una amplia gama de propiedades que va desde los aislantes, hasta semiconductores, superconductores, conductores semejantes a los metales entre otras.

En la figura 2.7, donde se muestra la estructura del YBCO 123, se observa que la celda unidad está formada por tres perovskitas: BaCuO_3 , YCuO_2 y BaCuO_2 , donde las dos últimas tienen un oxígeno menos en la celda unidad. En particular, se refiere comúnmente a estos materiales como perovskitas deficientes de oxígeno. (POOLE 1995, Cava 1990, HAZEN 1988).

El contenido de oxígeno de la muestra resulta de gran importancia en las propiedades superconductoras de la misma. Se muestra en la figura 2.9, la variación de la temperatura crítica al modificar el contenido de oxígeno, desde una T_c de 92 K para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, hasta un material que no es superconductor cuando se tiene el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ con δ pequeño. La concentración óptima de oxígeno se da para $x=0.9$ donde la temperatura de transición es de 92 K.

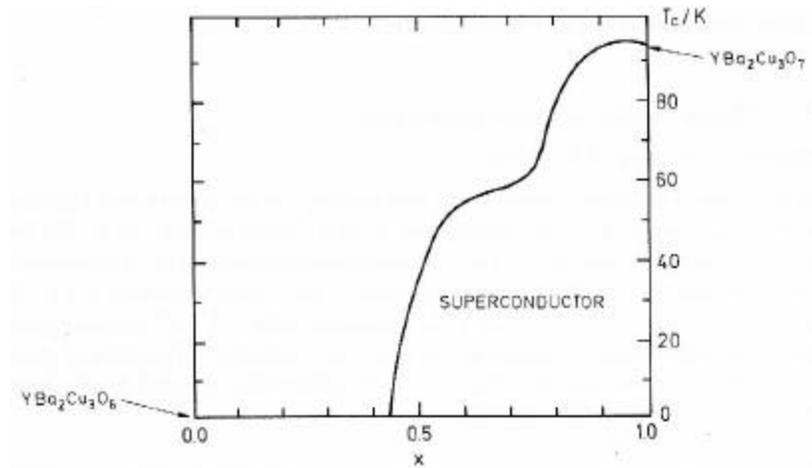


FIGURA 2.9 - Variación de la temperatura de transición superconductora con el contenido de oxígeno (CYROT 1991).

De aquí que la forma de preparación de la muestra así como variaciones en la cantidad de oxígeno en la misma, sean determinantes en su estructura y por lo tanto en sus propiedades superconductoras. Como se discute más adelante en esta tesis (Capítulo 4.3), la importancia de la cantidad de oxígeno agrega una dificultad al preparar muestras del tamaño requerido para el estudio por técnicas ultrasónica. Al elaborar muestras grandes resulta difícil asegurar que la cantidad de oxígeno suficiente, se incorpore a la muestra en todo su volumen.

Los planos Cu O se relacionan directamente con las propiedades de transporte. Por otro lado, se ha encontrado POOLE (1995) que si se cambia el Y por otro elemento de las tierras raras, las propiedades superconductoras no se ven muy alteradas, salvo en el caso particular de cambiarlo por Pd, donde el compuesto dejaría de ser superconductor. Más aún, las propiedades se ven muy poco alteradas, al reemplazar los átomos de ytrio que no poseen momento magnético, por átomos de gadolinio con un alto momento magnético. En este caso la temperatura de transición prácticamente no se modifica, aún cuando normalmente la introducción de momentos magnéticos es un hecho que hace decrecer drásticamente la temperatura de transición. Con estos hechos se reafirma la teoría de que las propiedades superconductoras están muy relacionadas a los átomos de Cu y O, mas que al elemento particular de las tierras raras que forme el compuesto.

Por la distribución de los átomos en planos paralelos, tanto el YBCO como otros superconductores de altas temperaturas, presentan alta anisotropía en sus propiedades. En particular esto se ve reflejado en las propiedades elásticas lo que es confirmado a través de medidas en muestras de granos alineados realizadas por ejemplo por ZHAO (1989).

2.2 - PROPAGACIÓN DE ONDAS ELÁSTICAS EN SÓLIDOS

El estudio de la propagación de ondas elásticas de alta frecuencia en sólidos, es una forma efectiva para determinar algunas propiedades físicas del medio, así como cambios en las mismas.

Se describen en ésta sección los conceptos básicos de elasticidad en sólidos, y propagación de ondas estudiando en particular la propagación en medios isótropos. Luego se analizan las posibles causas de pérdidas energéticas en la propagación de ondas ultrasónicas, centrándose en las que aparecen frecuentemente en los medios policristalinos. Se analiza también, el comportamiento esperado en los módulos elásticos, en temperatura de la transición SC, dado que ésta es una transición de segundo orden.

2.2.1 – Elasticidad en sólidos

Las características de la propagación de ondas mecánicas en sólidos, son determinadas por la medida de la atenuación y de la velocidad de misma en el medio. Los coeficientes elásticos del sólido pueden ser obtenidos a partir de las velocidades de la onda, y de la densidad del medio.

Las ondas elásticas que se propagan en sólidos isótropos no acotados en el espacio pueden ser reducidos a dos, según DIEULESAINT,E. (1980), las que se ilustran en la figura 2.10.

1 Ondas longitudinales o de compresión: se caracterizan por ser el desplazamiento de las partículas paralelo a la dirección de propagación, o sea que la polarización es paralela al vector de onda. Estas ondas causan una

variación en la distancia entre planos paralelos, por lo que el volumen ocupado por partículas no es constante.

2 Ondas transversales o de cizalla: el desplazamiento de las partículas es perpendicular al vector de onda. En este caso no se tendrá la variación de volumen existente en las longitudinales.

Por no medios no acotados se entiende aquellos cuyo tamaño es mucho mayor que la longitud de la onda que se propaga.

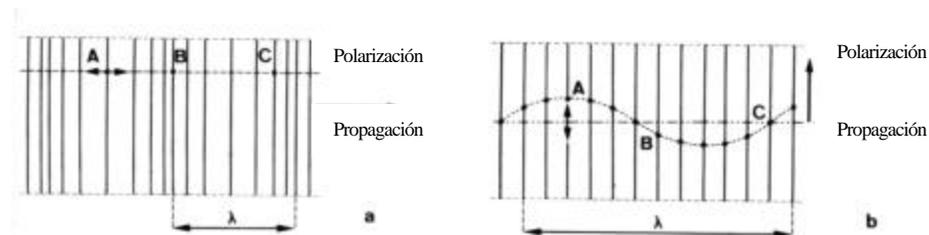


FIGURA 2.10 – Propagación de ondas en un medio sólido a) ondas longitudinales donde el vector de onda es paralelo a la polarización, y los puntos A,B y C se mueven en el mismo eje, b) transversales, donde la polarización es perpendicular al vector de onda - DIEULESAINT,E. (1980)

En general, para medios anisótropos existen tres ondas propagándose en la misma dirección, con polarizaciones mutuamente ortogonales, y ninguna es puramente longitudinal o transversal.

Bajo la acción de fuerzas aplicadas los sólidos pueden sufrir una deformación, que dependerá de las características de la fuerza y de las propiedades elásticas del medio.

Un medio es elástico si tiene la propiedad de volver a su estado inicial en forma instantánea, una vez que las fuerzas externas que actúan sobre él dejan de hacerlo. Para materiales elásticos no piezoeléctricos existe una correspondencia biunívoca entre la tensión y la deformación. En estos casos se observa experimentalmente que la relación entre tensión aplicada y deformación es lineal (Ley de Hooke). Al

aumentar el módulo de la deformación esta relación comienza a ser no lineal, pero el cuerpo continúa siendo elástico, o sea retorna a su posición original una vez que la fuerza es removida. A estas dos zonas se les denominan respectivamente regiones de deformación elástica lineal y no lineal. Luego de superado el límite elástico, el material pasa a ser plástico, o sea queda deformados permanentemente, aún luego de retirada la fuerza. Más adelante, en este capítulo, se analiza el comportamiento de los materiales anelásticos, los cuales tienen la propiedad de volver a su estado inicial al ser retirada la fuerza, pero no de forma instantánea.

Los coeficientes elásticos se definen a partir de la relación lineal entre los tensores tensión (σ) y deformación (ϵ), en la forma:

$$s_{ik} = c_{ijkl} e_{jl} \quad (2.14)$$

El tensor de constantes elásticas tiene 81 componentes, las que se reducen a 21 en el caso general de sólidos anisótropos. En un sólido isótropo, estos coeficientes deben ser independientes del sistema de coordenadas elegido, lo que reduce a dos, el número de constantes elásticas diferentes.

Las constantes elásticas que caracterizan un medio isótropo pueden ser escritas en función de únicamente dos constantes m y l , llamadas coeficientes de Lamé. En este caso, la relación tensión – deformación puede escribirse como:

$$s_{ij} = l d_{ij} e_{kk} + 2m e_{ij} \quad (2.15)$$

Los elementos del tensor de constantes elásticas se relacionan con las constantes de Lamé, en la forma:

$$\begin{aligned} c_{12} = c_{13} = c_{23} &= m \\ c_{44} = c_{55} = c_{66} &= l \\ c_{11} + c_{22} + c_{33} &= l + 2m \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.2.2 – Propagación de ondas en sólidos

Partiendo de la ecuación fundamental de la dinámica ($\mathbf{F}=\mathbf{ma}$), y tomando como definición de densidad de fuerza $f_i = \frac{\partial \mathbf{s}_{ij}}{\partial x_j}$ se tiene:

$$\mathbf{r} \frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} = f_i = \frac{\partial \mathbf{s}_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.17)$$

donde s es el vector desplazamiento, y x es el vector posición.

Se considera como hipótesis, que la transmisión de calor dentro del cuerpo ocurre muy lentamente. Entonces podemos suponer que cada parte del cuerpo está térmicamente aislada, o sea tendremos deformaciones adiabáticas. Cuando esto no sucede las ecuaciones deben contener términos que involucren dilataciones térmicas.

Mediante la relación tensión – deformación para sólidos isótropos, Ley de Hooke (ec. 2.15), la ecuación de movimiento se expresa como

$$(\mathbf{I} + 2\mathbf{m})\nabla(\nabla \cdot s) - \mathbf{m}\nabla \times (\nabla \times s) = \mathbf{r}\ddot{s} \quad (2.18)$$

Tenemos dos tipos de soluciones para esta ecuación:

- Ondas longitudinales, que se propagan con velocidad V_L , donde

$$V_L = \sqrt{(\mathbf{I} + 2\mathbf{m}) / \mathbf{r}} \quad (2.19)$$

- Ondas transversales, que se propagan con velocidad V_T , donde

$$V_T = \sqrt{\mathbf{m} / \mathbf{r}} \quad (2.20)$$

En función de las constantes elásticas las velocidades se expresan como:

$$\begin{aligned} V_L &= \sqrt{c_{11} / \mathbf{r}} \\ V_T &= \sqrt{(c_{11} - c_{12}) / 2\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Entonces en un medio isótropo, las ondas planas que pueden propagarse son transversales o longitudinales, y sus velocidades no dependen de la dirección de la propagación.

Como además c_{12} es positiva, se tiene que $V_T < V_L / \sqrt{2}$, entonces la velocidad de ondas transversales en un medio es siempre menor que la de ondas longitudinales.

Relación entre las diferentes constantes elásticas

En los sólidos isótropos las constantes elásticas se pueden escribir en función de solo dos coeficientes, llamados coeficientes de Lamé, como se mencionó en la sección anterior. Otros parámetros son usados frecuentemente en la literatura por lo que serán definidos a continuación (Kino 1987, entre otros).

El parámetro μ (o G según otros autores, Datta (1988)) también es conocido como *constante de rigidez* (o módulo de *shear*) y está directamente vinculado a la velocidad de ondas transversales. Como se comentó en la sección anterior, la velocidad de ondas transversales se calcula directamente a través de la constante μ y de la densidad del medio, o sea:

$$V_T = \sqrt{G/\rho} \quad (2.22)$$

Se define el parámetro k llamado *módulo de volumen* (“*bulk*”) como

$$k = \frac{3l + 2m}{3} \quad (2.23)$$

Se define el módulo de Young Y (o E según otros autores (Ting 1993)) como la relación entre una tensión axial aplicada y la deformación axial producida. Este módulo se define suponiendo una barra delgada, permitiendo alterar sus dimensiones transversales. En esa situación el módulo de Young vincula la velocidad de las ondas longitudinales y la densidad del medio. Cuando se trabaja con sólidos de dimensiones transversales mayores, como en el caso de nuestro trabajo (dimensión transversal $\gg l$), dicha relación ya no se cumple, y la velocidad longitudinal, se vincula a dos módulos elásticos, el módulo de volumen (k) y el módulo de rigidez (G).

(2.25)

Se define el módulo de Young como:

$$Y = \frac{m(3l + 2m)}{l + m} = c_{11} - \frac{2c_{12}^2}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.26)$$

Se define también el radio de Poisson (σ o ν), que representa la relación entre la compresión transversal y la expansión longitudinal, cuando se aplica una tensión en el eje axial.

$$s = \frac{l}{2(l + m)} = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.28)$$

2.2.3 – Atenuación

La atenuación en ondas planas proviene básicamente de dos fenómenos: la desviación de energía del haz paralelo por reflexión, refracción, y difracción, y de las pérdidas de energía por absorción en el medio.

Estas últimas dependen de las características físicas del medio por donde esté pasando la onda de ultrasonido, y por lo tanto las medidas de atenuación proporcionarán información acerca de las propiedades físicas del mismo.

Cuando la atenuación es uniforme en el medio se la puede caracterizar por el llamado coeficiente de absorción α . En este caso la ecuación de onda se puede escribir como

$$x = x_0 e^{-\alpha x} e^{j(\omega t - kx)} \quad (2.29)$$

El coeficiente de absorción α del medio se expresa en general en dB/cm. La absorción también se puede expresar como la pérdida de amplitud por ciclo, lo que se denomina decremento logarítmico δ , que corresponde al logaritmo del cociente entre amplitudes consecutivas.

Las principales causas de absorción en sólidos se pueden agrupar según BLITZ (1969) y TRUPELL (1969) en: pérdidas debidas a la estructura policristalina; pérdidas por impurezas, defectos, dislocaciones, etc.; pérdidas por efectos termoelásticos, por interacciones de tipo electrón – fonón, fonón – fonón, interacción con electrones de conducción en metales; pérdidas debido a formación de dominios ferroeléctricos o ferromagnéticos, entre otras.

2.2.3.1– Scattering

El scattering de ondas elásticas en un sólido se genera debido a las diferencias en los módulos elásticos o en la densidad en los diferentes puntos del medio. Estas diferencias pueden ser provocadas por la presencia de defectos debido a inhomogeneidades en la composición de la muestra, contornos de grano, poros, dominios ferromagnéticos entre otros, según TRUELL (1969). PAPADAKIS (1981) analiza el scattering de ondas elásticas en muestras policristalinas debido al efecto de los granos, considerando distintos modelos según las características de los mismos en relación a su distribución de tamaño, forma e isotropía elástica. Partiendo de un modelo simple, donde se consideran granos esféricos e isótropos se encuentra que la atenuación depende el cuadrado de la frecuencia para I mucho menor que el diámetro medio de grano (D), y de la cuarta potencia de la frecuencia para I mayor a D .

$$a \propto f^4 \text{ para } I > 10.D$$

$$a \propto f^2 \text{ para } I < .D$$

La presencia de scattering se ve reflejada en un aumento de la atenuación cuya magnitud dependerá de las características de los granos, y de la relación del diámetro de los mismos con la frecuencia de la onda que se propaga.

En cualquiera de las aproximaciones la atenuación por scattering aumenta con la frecuencia, y esto resulta una limitación importante al trabajar experimentalmente con muestras policristalinas.

2.2.3.2 - Pérdidas en el contorno de grano.

Cuando se estudian materiales policristalinos, si los granos están orientados al azar, el medio puede ser considerado isótropo, aunque cada grano sea anisótropo.

En los contornos de grano se tiene una discontinuidad en las constantes elásticas y en la impedancia acústica. La onda experimentará reflexiones en los contornos de grano, de igual forma que pasar de un medio a otro, y la pérdida de energía dependerá del tamaño de grano, de la anisotropía de los granos y de la longitud de la onda incidente (BLITZ 1969).

Si la longitud de la onda es pequeña comparada con el diámetro medio de grano las pérdidas se deben a reflexiones usuales, y la atenuación varía, inversamente con el diámetro medio de grano. Si por el contrario la longitud es grande respecto al tamaño de los granos se tendrá difusión, y la atenuación resulta proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia y al cubo de diámetro medio de grano (BLITZ 1969)¹

2.2.4 - Relajación anelástica (efectos termoelásticos).

Una de las causas de atenuación relacionadas a la estructura policristalina, es el efecto termoelástico. Este efecto aparece asociado a defectos puntuales como se vacancias, defectos extendidos como las dislocaciones, pudiendo existir también cuando al aplicar una tensión a un material se produce un cambio de temperatura inhomogéneo, entre otras causas. Al trabajar con materiales policristalinos donde los granos que lo conforman son anisótropos, frente a un esfuerzo aplicada la respuesta de cada uno será diferente. Esto lleva a una diferencia de deformación entre los granos, que provoca una distribución de temperatura no uniforme. (BLITZ 1969)

En un material elástico ideal la tensión aplicada se relaciona en forma lineal con la deformación a través de la ley de Hooke, como se mencionó anteriormente. En los materiales anelásticos, luego de retirada la tensión, el equilibrio no se alcanza instantáneamente, si bien el proceso es reversible y el medio recupera su estado inicial. Por lo tanto en respuesta a un cambio en las tensiones aplicadas se requiere un tiempo que dependerá del material para volver al equilibrio. Los efectos termoelásticos sólo son generados por ondas de compresión ya que se requiere una variación de volumen para que se produzcan éstas pérdidas.

Para incluir en las ecuaciones para la elasticidad efectos dependientes del tiempo, se incluyen términos lineales en derivadas tanto de la tensión como de la deformación. Siguiendo a TRUPELL (1969) y NOWICK (1969), se plantea como uno de los modelos para los sólidos anelásticos el agregar a la ley de Hooke términos en derivadas primeras quedando la ecuación en la forma:

¹ Mason & McSkimin (1948), Jappl.Phys. 19, 940, citado por BLITZ (1969)

$$\mathbf{t}^{-1}\mathbf{s} + \dot{\mathbf{s}} = (M_1/\mathbf{t})\mathbf{e} + M_0\dot{\mathbf{e}} \quad (2.30)$$

donde ε representa la deformación, σ la tensión, τ el tiempo de relajación. M_0 y M_1 son el módulo elástico no relajado y relajado respectivamente.

Usando la definición de deformación en la forma $\mathbf{e}_{ii} = \partial s_i / \partial x_i$ y la ecuación de movimiento $\mathbf{r} \frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} = \partial \mathbf{s}_{ii} / \partial x_i$ junto con la ecuación (2.30), se obtiene la siguiente ecuación de onda, para ondas longitudinales:

$$\frac{1}{\mathbf{t}} \frac{\partial^2 \mathbf{s}_{ii}}{\partial t^2} + \frac{\partial^3 \mathbf{s}_{ii}}{\partial t^3} = \frac{M_1}{\mathbf{tr}} \frac{\partial^2 \mathbf{s}_{ii}}{\partial x_i^2} + \frac{M_0}{\mathbf{r}} \frac{\partial^3 \mathbf{s}_{ii}}{\partial x_i^2 \partial t} \quad (2.31)$$

Imponiendo como solución ondas planas longitudinales de la forma

$$\mathbf{s}_{ii} = A \exp(-\mathbf{a} x_i) \cos(k_i x_i - \mathbf{w} t)$$

sustituyendo en la ecuación de ondas y separando los coeficientes de términos en seno y coseno se obtienen las siguientes expresiones:

$$-\frac{1}{\mathbf{t}} \mathbf{w}^2 = \frac{M_1}{\mathbf{tr}} \mathbf{a}^2 - \frac{M_1 k_i^2}{\mathbf{tr}} - \frac{2\mathbf{a} k_i \mathbf{w} M_0}{\mathbf{r}} \quad (2.32 - a)$$

$$-\mathbf{w}^3 = \frac{2\mathbf{a} k_i M_1}{\mathbf{tr}} + \frac{M_0 \mathbf{a}^2 \mathbf{w}}{\mathbf{r}} - \frac{k_i^2 M_0 \mathbf{w}}{\mathbf{r}} \quad (2.32 - b)$$

Resolviendo el sistema en α la atenuación queda expresada en la forma:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{r} \mathbf{w}^2}{2k_i \mathbf{t}} \left(1 - \frac{M_1}{M_0} \right) \frac{\mathbf{t}^2 \mathbf{w} M_0}{M_1^2 + \mathbf{t}^2 \mathbf{w}^2 M_0^2} \quad (2.33)$$

Asumiendo que $\frac{\Delta M}{M_0} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \ll 1$ y con la expresión para la atenuación

obtenida, el decremento logarítmico se puede escribir como:

$$\mathbf{d} = 2\mathbf{p} \frac{\mathbf{a} v}{\mathbf{w}} = \mathbf{p} \frac{\Delta M}{M_0} \frac{\mathbf{w} t}{1 + (\mathbf{w} t)^2} = \mathbf{p} \Delta \frac{\mathbf{w} t}{1 + (\mathbf{w} t)^2} \quad (2.34)$$

donde Δ se denomina intensidad de relajación, y la velocidad de fase

como:
$$v = \sqrt{\frac{M_0}{r} \left(1 - \frac{\Delta M / M_1}{1 + (t\omega)^2} \right)}$$

El defecto de módulo se define como $(M_0 - M) / M_0$; que asumiendo r independiente de la temperatura, se puede expresar en la forma:

$$\frac{v_0^2 - v^2}{v_0^2} = \Delta \frac{1}{1 + (t\omega)^2} \quad (2.35)$$

Cuando las variaciones de la velocidad son pequeñas, se puede aproximar el término de la izquierda de la ec. 2.35, por la expresión:

$$(2.36)$$

Las gráficas del decremento logarítmico y del defecto de módulo en función de $\ln(\omega\tau)$ se muestran en la figura 2.11. Se observa que para una relajación, el decremento logarítmico presenta un pico máximo, coincidente con un cambio en la concavidad en el defecto de módulo.

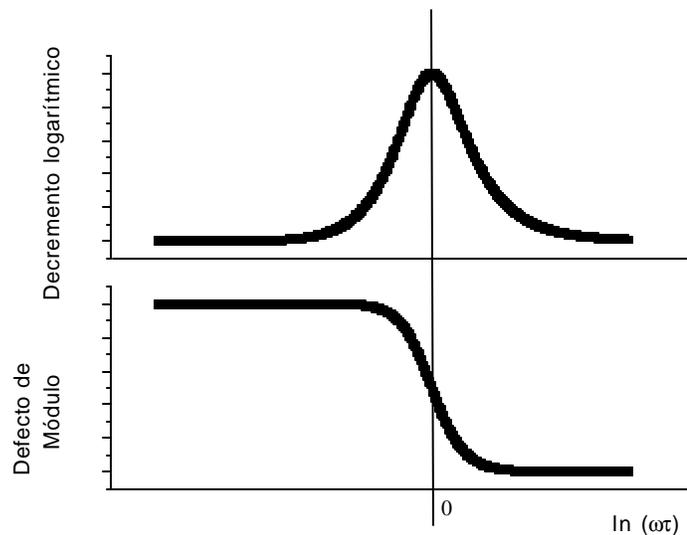


FIGURA 2.11 – Decremento logarítmico y defecto de módulo en función de $\ln(\omega\tau)$, para una relajación.

Tiempo de relajación:

El tiempo de relajación debe ser evaluado en cada caso a partir de mecanismos microscópicos. En muchos casos τ se puede expresar por medio de la ecuación de Arrhenius, que siguiendo a NOWICK (1969) propone la siguiente dependencia con la temperatura:

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_o e^{E/kT} \quad (2.37)$$

donde T es la temperatura absoluta, k la constante de Boltzmann, y E la energía de activación del proceso involucrado.

De la ecuación (2.37) se tiene que

$$\ln(\mathbf{wt}) = \ln(\mathbf{wt}_o) + (E/k)(1/T) \quad (2.38)$$

por lo que si se evalúa la última ecuación en la temperatura del pico en la atenuación donde se tiene que \mathbf{wt} es igual a 1 se obtiene la siguiente relación

$$\ln(\mathbf{wt}_o) + (E/k)(1/T_p) = 0 \quad (2.39)$$

Entonces, graficando el logaritmo de la frecuencia en función del inverso de la temperatura del pico, puede obtenerse de la pendiente el valor de la energía de activación

Para obtener experimentalmente el pico (llamado pico de Debye) se deben realizar las medidas de atenuación modificando el parámetro \mathbf{wt} . Una forma posible, es variando la frecuencia en un rango de algunas décadas manteniendo τ constante. A esto se le llama espectroscopía acústica y si bien brinda información importante, no siempre es posible abarcar un rango amplio de frecuencias. En la práctica se tienen limitaciones en la frecuencia de la onda ultrasónica. Éstas son, por una parte impuestas por el equipo utilizado que permite trabajar en un rango acotado de frecuencias. A esto se agregan las limitaciones en la máxima frecuencia donde la señal es aceptable para su medición, ya que el scattering aumenta con la frecuencia. Este aspecto es comentado en detalle en la próxima sección. La otra forma de construir el pico es trabajar a frecuencia constante, variando τ . Esto último se puede lograr variando la temperatura.

De igual forma una vez conocidos los parámetros (E, τ_o), es posible predecir la ubicación del pico a determinada frecuencia, de estar el mismo asociado a una relajación termoelástica.

Con la relación propuesta entre (ωt) y la temperatura, las curvas de atenuación y velocidad en función de la temperatura presentan un comportamiento similar al observado en la figura 2.11, para el decremento logarítmico y el defecto de módulo, en función de $\log(\omega t)$.

2.2.5 – Transiciones de segundo orden

Las transiciones de fase en un material, pueden involucrar tanto cambios en la estructura cristalina, como en el estado de ordenamiento del material, como ser transformaciones orden-desorden, ordenamiento magnético, dipolar, cambios del estado electrónico, etc. La condición de equilibrio de un sistema termodinámico a temperatura y presión constante, está dada por la existencia de un mínimo en la energía libre de Gibbs, por unidad de volumen g (NOWICK 1972). El estado de un material cerca de la transición puede describirse en función de uno o varios parámetros de orden x_i . Dependiendo del comportamiento de la variable x en función de la temperatura la transición puede ser de primer o de segundo orden. En las llamadas transiciones de primer orden, la variable de orden presenta un cambio discontinuo en la temperatura de transición. Las transiciones de segundo orden, llamadas también transiciones *lambda* son aquellas donde el parámetro de orden cambia de forma continua, pero su derivada con la temperatura es discontinua en la transición. Como se detalla a continuación esto deriva en una discontinuidad del calor específico. En este tipo de transiciones se han observado importantes efectos anelásticos, según NOWICK (1972). Las transiciones *lambda*, se pueden describir en términos de un parámetro de orden que cambia rápidamente pero en forma continua, en la temperatura crítica. Dado que la transición superconductor es una transición de segundo orden, se analizan las características fundamentales de estas transiciones, en el marco de la teoría de Landau.

Desarrollando el potencial termodinámico en series de potencia del parámetro de orden (LANDAU 1988), considerando un entorno del punto de transición se tiene:

$$\Phi(P, T, x) = \Phi_0 + ax + Ax^2 + Bx^3 + Cx^4 + \dots \quad (2.40)$$

donde los coeficientes a , A , B y C son funciones de P y T , y el estado de mayor simetría corresponde a x igual cero, y el de menor simetría a x diferente de cero.

Para que esto último sea posible debe anularse \mathbf{a} para todo P y T, y A se anula en el punto de transición.

Además para que Φ tenga un mínimo en la transición se debe anular además el término de tercer orden, y $C(P,T)$ debe ser positivo en la transición.

Con estas consideraciones el potencial termodinámico se expresa en la forma:

$$\Phi(P,T,\mathbf{x}) = \Phi_0(P,T) + A(P,T)\mathbf{x}^2 + C(P,T)\mathbf{x}^4 + \dots \quad (2.41)$$

Considerando la transición para un valor dado de presión, cerca de la transición el parámetro $A(T)$ se puede escribir como:

$$A(T) = \mathbf{a}(T - T_c) \quad (2.42)$$

$$\text{donde } \mathbf{a} = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{T=T_c}.$$

Imponiendo que Φ tenga un mínimo como función de \mathbf{x} se obtiene la siguiente dependencia del parámetro de orden con la temperatura:

$$\mathbf{x}^2 = \frac{\mathbf{a}}{2C}(T_c - T) \quad (\text{d}) \quad (2.43)$$

Analizando la entropía en un punto cercano a la transición se tiene que para el estado menos simétrico (previo a la transición) la entropía está dada por la siguiente ecuación:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\mathbf{x}^2 \quad (\text{e}) \quad (2.44)$$

que si se utilizan las ec. (2.42) y (2.43), la entropía tiene la forma:

$$S = S_0 + \frac{\mathbf{a}}{2C}(T - T_c) \quad (2.45)$$

y por lo tanto la entropía es continua en una transición de segundo orden.

Para obtener el comportamiento de C_P en el punto de transición, se calcula dicha magnitud en ambas fases en dicho punto. En la fase menos simétrica la misma se obtiene como:

$$C_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = C_{P0} + \frac{\mathbf{a}^2 T_c}{2C} \quad (2.46)$$

donde C_{P0} es el valor de la magnitud luego de la transición.

Por lo tanto el calor específico es discontinuo en la transición, en cambios de fase de segundo orden.

Realizando un análisis termodinámico similar, Testardi deriva relaciones para las variaciones de las constantes elásticas en la transición, expandiendo la energía de Gibbs, en funciones que dependen de la temperatura y de la tensión aplicada TESTARDI (1975).

Las ecuaciones obtenidas a partir de este desarrollo, que serán de utilidad para el análisis que realizaremos a partir de las medidas elásticas, son las siguientes (TESTARDI 1975, BHATTACHARYA 1988, entre otros):

$$\frac{\Delta B}{B} = -\frac{\Delta C_P}{T_C} B \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)^2 \quad (2.47)$$

$$\frac{\Delta G}{G} = T \Delta S \cdot G \left(\frac{1}{T_C} \frac{\partial^2 T_C}{\partial S^2} \right) \quad (2.48)$$

De estas ecuaciones se deduce que el módulo de “*bulk*” (B) es discontinuo en la temperatura de transición superconductor debido a la discontinuidad en el calor específico en las transiciones de segundo orden. Mientras tanto, el módulo de “*shear*” es continuo en la transición, dado que la entropía también lo es.

2.2.6 - Transmisión a través de una capa entre dos medios.

Como se detalla en la descripción de los métodos experimentales (3.1), para realizar las medidas ultrasónicas, es necesario colocar un medio acoplante entre el transductor y la muestra. Esto adiciona un tercer por el cual se propaga la onda de ultrasonido. Entonces es necesario buscar una condición donde la transmisión de potencia sea máxima, de forma de seleccionar el acoplante más adecuado.

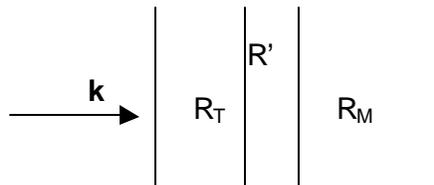


FIGURA 2.12 - Incidencia normal de ondas acústicas en un sistema formado por tres medios

Se analiza entonces la transmisión de potencia al atravesar una onda acústica la interface entre dos medios, de acuerdo con Kinsler (1995).

La impedancia acústica de un medio se define como el producto de la densidad por la velocidad de fase de la onda que se propaga: $R = \rho v$

Supongamos que se coloca una capa uniforme de espesor L entre dos medios, como se muestra en la figura 2.12. Entonces si las impedancias acústicas de los tres medios son R_T , R_M y R' el coeficiente de transmisión se puede escribir según Kinsler (1995) como:

$$T[k'L; R_M, R_T, R] = \frac{4R_T R_M}{(R_T + R_M)^2 \cos(k'L)^2 + \left(R'^2 + R_T R_M / R'^2 \right)^2 \sin(k'L)^2} \quad (2.49)$$

donde k' es la constante de propagación en la capa intermedia.

Si se cumple la condición $k'L \approx (2n-1)\pi/2$ donde n es un número entero, la ecuación 2.49 se aproxima por:

$$T[k'L; R_M, R_T, R] = \frac{4R_T R_M}{\left(R'^2 + R_T R_M / R'^2 \right)^2} \quad (2.50)$$

La aproximación anterior, es válida entonces para frecuencias cercanas a $f = (n-1/2)v'/(2L)$, donde v' es la velocidad de propagación de la onda en el medio.

Entonces el coeficiente de transmisión será uno para la siguiente relación entre las impedancias:

$$T = 1 \Rightarrow R' = \sqrt{R_T R_M} \quad (2.51)$$

De la ecuación (2.49,) se observa que si la impedancia acústica del acoplante es despreciable respecto a la de los otros dos medios, lo que ocurre al tener dos medios sólidos con aire como medio acoplante, el coeficiente de transmisión se hace cero.

2.3 – Medidas elásticas en superconductores

Se encuentran en la literatura diferentes estudios de materiales superconductores, por técnicas ultrasónicas, así como a través de oscilaciones de baja frecuencia (SUN 1988, TING 1993, CANELLI 1992, entre otros). En particular, dichos trabajos presentan medidas de velocidad de propagación y de atenuación de una onda de ultrasonido en el medio. Si bien el tema ha sido estudiado por diversos autores, existen discrepancias tanto en los resultados obtenidos, como en la interpretación que se realiza de los mismos, siendo un tema de discusión aún abierto. Los resultados obtenidos por los mencionados autores, son comentados en la discusión de esta tesis en el marco de nuestros resultados.

Atenuación en superconductores de bajas temperaturas

Según la teoría BCS, la atenuación en los superconductores convencionales aumenta rápidamente hasta T_c , y luego sigue un decaimiento exponencial al disminuir la temperatura (TRUELL 1969, TINKHAM 1996). Este hecho está directamente relacionado con la existencia de un gap de energía en la distribución electrónica en los superconductores convencionales (o de tipo I). La teoría BCS predice un gap de energía a la temperatura de transición y temperaturas menores, como ya se mencionó en el capítulo 2.1. El ancho del gap (Δ) aumenta con la temperatura teniendo su máximo en T igual a cero K. El cociente entre la atenuación en el estado superconductor y el normal está dado, en el marco de la teoría BCS por la siguiente ecuación:

$$\frac{a_S}{a_N} = \frac{2}{\exp(\Delta/2kT) + 1} \quad (2.52)$$

Se encontró también que si se aplica un campo magnético suficientemente alto para destruir la superconductividad, la atenuación retorna al valor del estado normal. Esto afirma que en el estado normal los electrones de conducción son una de las fuentes importantes de la atenuación (TRUELL 1969).

La diferencia más significativa entre las propiedades elásticas de los superconductores convencionales y los de alta temperatura, es la aparición de un pico en la atenuación de ondas de ultrasonido longitudinales (KON.L.Z. 1999), por debajo de la temperatura de transición, con una dependencia casi cuadrática con la temperatura de la atenuación a bajas temperaturas, a la vez que aumenta la velocidad por debajo de T_c (SUN 1988, XU 1988). Esto difiere de los superconductores convencionales donde, como ya se mencionó, la dependencia es exponencial hacia temperaturas menores a la de transición SC.

Por otra parte, a partir de la teoría de Landau para transiciones de segundo orden, que fue comentada en la sección anterior, se predice el comportamiento de los módulos elásticos, en la temperatura de transición. De dichos resultados, puede obtenerse el comportamiento de la velocidad longitudinal y transversal en la transición, que puede compararse con los resultados experimentales, análisis que se realiza en el capítulo 5.

También se encuentran en la literatura, estudios de propagación de ultrasonido muestras superconductoras, en presencia de un campo magnético externo aplicado (PANKERT 1990-a,b, LEMMENS 1990). De esta forma se obtiene información del estado mixto de los superconductores. Si bien la realización de estudios con campo magnético aplicado es importante, se requiere para esto de un equipamiento específico que permita aplicar dicho campo dentro del crióstato donde se coloca la muestra, equipo con el que no contamos actualmente en nuestro laboratorio.

Capítulo 3 Técnicas de caracterización elástica, eléctrica y magnética.

3.1. – Técnicas de medida de velocidad y atenuación de ondas acústicas.

Las medidas de velocidad y atenuación de ondas de ultrasonido en un material aportan información importante acerca del mismo, desde el punto de vista elástico y estructural. Las transiciones de fase estructurales se reflejan en la muestra a través de cambios en las constantes elásticas, y esto modifica en forma directa el valor de la velocidad longitudinal y transversal de propagación en el medio.

Si bien en materiales cristalinos las constantes elásticas que los caracterizan son 21, en el caso particular de materiales isótropos, éstas se reducen a solo dos, λ y μ (constantes de Lamé). Estas constantes se vinculan con los módulos elásticos, y se pueden calcular en forma sencilla a partir de las velocidades longitudinal y transversal en el medio y su densidad, como se detalló en el capítulo 2.2. Por lo tanto anomalías en la velocidad de propagación indican cambios en las constantes elásticas que pueden aportar información acerca de posibles transiciones de fase, fenómenos relacionados a variaciones en la estructura, movimiento de defectos, entre otros.

3.1.1 Método del pulso eco

Los métodos para medir velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas en un medio se basan en principios básicos de propagación de ondas en sólidos, y difieren en el instrumental necesario y en la precisión obtenida en los resultados, así como en la posibilidad o no de la automatización de las medidas.

El método general utilizado en este trabajo para medir la velocidad de fase y la atenuación de ondas ultrasónicas, es el llamado método del Pulso Eco. El mismo consiste en introducir un tren de ondas ultrasónicas (*RF Burst*) por una de las caras de la muestra y estudiar como éste se propaga al reflejarse sucesivas veces en las dos caras paralelas, con que se debe preparar la muestra. La señal de ultrasonido se genera excitando un transductor mediante un generador / receptor de ondas de radiofrecuencia (RF). El mismo transductor es utilizado como emisor y receptor de la onda de ultrasonido. Para ello se coloca en una de las caras de la muestra un transductor de cuarzo, utilizando entre el transductor y la muestra un material acoplante debido a la diferencia de impedancias acústicas entre éstos y el aire. El esquema básico se muestra en la figura 3.1. Como se busca medir la velocidad de fase es necesario tener un tren de ondas de frecuencia central bien definida. El transductor de cuarzo es el más adecuado a estos efectos, por tener un muy alto factor de calidad, como se comenta en la próxima sección.

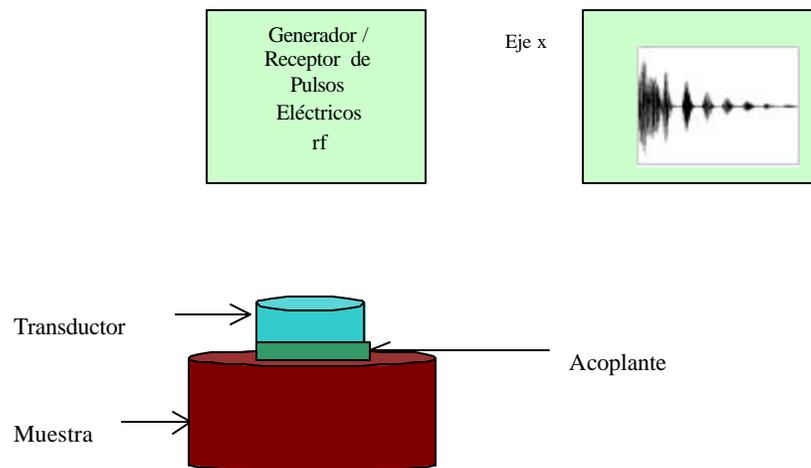


FIGURA 3.1 – Esquema básico del montaje experimental utilizado para medir velocidad y propagación de ondas ultrasónicas en una muestra mediante el método del Pulso Eco.

3.1.2 - Transductor

Un transductor es un elemento piezoeléctrico, que transforma una señal eléctrica en una mecánica (efecto piezoeléctrico directo), y recíprocamente, una onda mecánica en una eléctrica (efecto piezoeléctrico inverso).

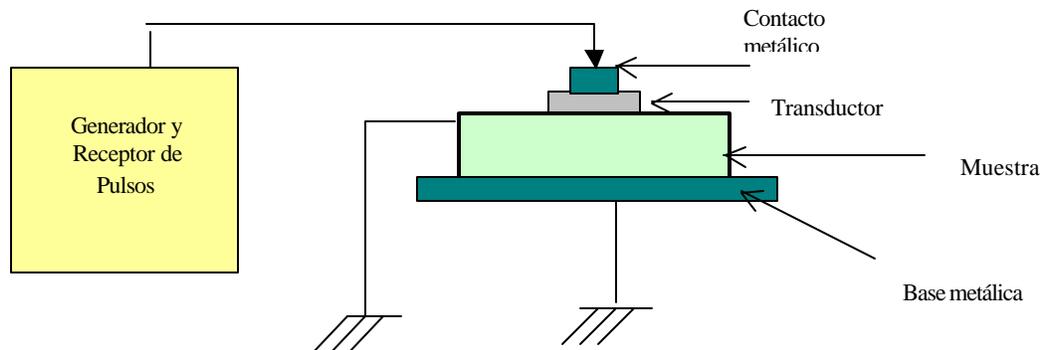


FIGURA 3.2 - Descripción de la emisión y recepción de ondas ultrasónicas y su propagación en la muestra.

Sobre el transductor se coloca un cilindro metálico por el que se introduce una señal eléctrica de RF, y la muestra debe estar también sobre una superficie conductora conectada a tierra, como se muestra en la figura 3.2. Cuando la muestra es de un material conductor, la propia muestra actúa cerrando el circuito. Al trabajar con muestras cerámicas, puede ser necesario metalizar su superficie con una película conductora. Sin embargo en algunos casos, como en las muestras utilizadas en este trabajo, esto no fue necesario, obteniéndose una señal aceptable, como se discute en el capítulo 5.

El transductor es utilizado entonces, para introducir una onda mecánica en la muestra, al someter al transductor a una diferencia de potencial. La onda mecánica es propagada por la muestra, y reflejada en la cara inferior. De esta forma, la misma retorna al transductor quien la transforma nuevamente en una señal eléctrica.

Para generar la señal de ultrasonido se utilizan transductores de cuarzo por las características que éste material presenta. El cuarzo conserva su carácter piezoeléctrico hasta temperaturas del orden de 500 °C, y es muy estable tanto física como químicamente, con la temperatura. Si bien las cerámicas ferroeléctricas en general tienen un mejor factor de conversión electro – mecánico, a diferencia del cuarzo no presentan estabilidad de sus propiedades con la temperatura. Si las medidas se realizan a temperatura constante este hecho no es de mayor importancia, pero cuando se relevan curvas en función de la temperatura, se hace muy importante

elegir un transductor cuyas propiedades se mantengan inalteradas en el rango de trabajo. Los transductores de cuarzo presentan un factor de calidad muy alto en comparación con los ferroeléctricos, lo que permite que la frecuencia de la onda resultante sea bien definida. Como se explicó anteriormente, esto es fundamental para determinar la velocidad de fase de la onda en el medio. Además, éstos transductores pueden ser pulidos químicamente, permitiendo excitar modos superiores al fundamental. Entonces, permiten trabajar a su frecuencia fundamental, o múltiplos impares de la misma, con una buena respuesta en un rango extenso de temperaturas.

Por lo tanto los transductores de cuarzo aseguran un comportamiento estable en el rango de temperaturas de interés, y una frecuencia bien definida de la señal mecánica obtenida.

3.1.3 – Medida de velocidad.

El método utilizado permite medir la velocidad de fase de la onda ultrasónica, detectando variaciones de la misma con gran precisión. La medida de la velocidad se realiza indirectamente a través del valor del tiempo de tránsito de la onda por la muestra. El pulso de ultrasonido que es introducido en la muestra utilizando un transductor, se refleja en la cara inferior siendo la señal recogida por el mismo transductor, visualizándose cada reflexión como un eco en la pantalla del osciloscopio. Midiendo el tiempo transcurrido entre ecos sucesivos se obtiene el tiempo que demora la onda en un viaje de ida y vuelta por la muestra. La medida de la velocidad de fase se obtiene indirectamente a través del valor del tiempo transcurrido entre dos ecos sucesivos y de la altura de la muestra d como $v=2d/t$. En la figura 3.3, se muestra un ejemplo de ecograma obtenido en nuestro laboratorio. Entonces la precisión del método de medida de la velocidad estará dada por la precisión con que sea posible obtener el tiempo de tránsito.

dada por el ancho del trazo del osciloscopio. El equipamiento completo así como la técnica experimental para realizar la superposición son detallados en el capítulo 4.1.

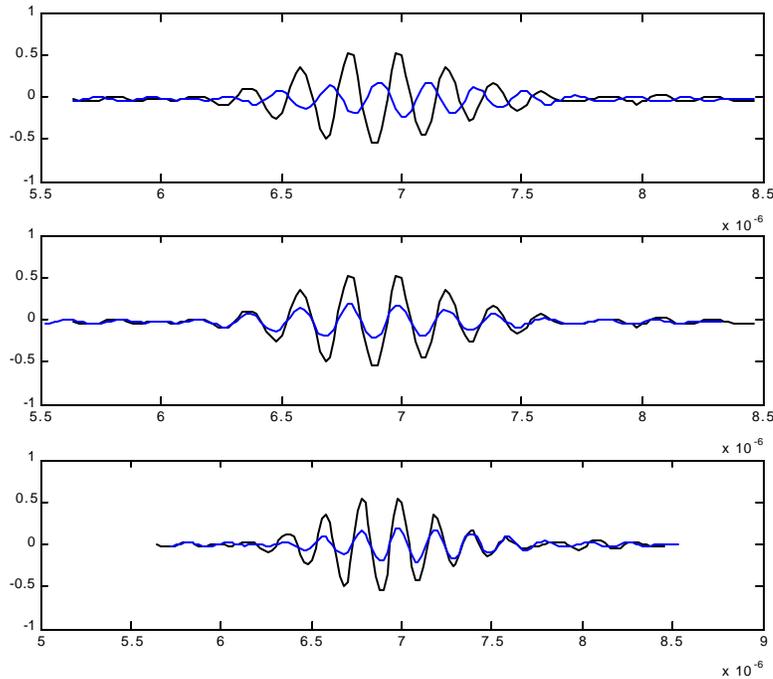


FIGURA 3.4 – Dos ciclos consecutivos de un ecograma, en diferentes condiciones de superposición.

La superposición correcta de los ecos seleccionados, no siempre es sencilla de realizar, teniendo en cuenta por ejemplo que dada la atenuación sufrida por la onda ultrasónica algunos ciclos pueden no aparecer en los ecos siguientes. En la figura 3.4 (b) y (c) se muestran dos posibles superposiciones que podrían parecer correctas. Por esto y para asegurar la precisión del método, es necesario utilizar algún criterio que permita determinar cual es la superposición correcta, y para ello se utiliza el criterio de McSkimin.

Cuando la onda de ultrasonido atraviesa la interface muestra- acoplante – transductor experimenta un desfase, que se verá reflejado en el siguiente eco, y dicho desfase será dependiente de la frecuencia. Este hecho agrega una dificultad adicional al problema de superponer correctamente los ecos.

El tiempo de tránsito medido será:

$$t_m = p t_R - \frac{p \cdot g}{360 \cdot f} + \frac{n}{f} \quad (1)$$

donde t_m es el tiempo real de tránsito de la onda por la muestra, p es el número de viajes entre los dos ecos que se están considerando, γ es el ángulo de fase luego de la reflexión en la interface muestra – transductor, f es la frecuencia de la señal, y (n/f) representa el error en el tiempo de tránsito asociado a una superposición incorrecta de n ciclos. El valor de p es un número entero positivo, mientras que n puede tomar cualquier valor entero, incluso cero.

El método de McSkimin consiste en medir el tiempo t_m para la frecuencia de resonancia f_R , y para una frecuencia igual a $0.9 f_R$ (por ejemplo) usando el mismo criterio de superposición,, y restar los dos resultados para obtener Δt

$$\Delta t = t_m(f_R) - t_m(0.9 f_R) \quad (2)$$

Como el valor de n será el mismo para las dos frecuencias la diferencia de tiempos se puede expresaren la forma:

$$\Delta t = t_b - t_a = -\frac{p}{360} \left(\frac{g_b}{f_b} - \frac{g_a}{f_a} \right) + n \left(\frac{1}{f_b} - \frac{1}{f_a} \right) \quad (3)$$

donde los subíndices a y b indican que las magnitudes son calculadas para las frecuencias alta y baja, y el ángulo de fase γ dependerá de las características acústicas del sistema transductor- acoplante-muestra y de la frecuencia de la onda. Para valores muy pequeños del espesor de la capa de acoplante, γ_a es muy pequeño (y negativo) frente a γ_b (positivo), como se puede observar de la figura 3.5, por lo que podemos despreciarlo en la ecuación (2) quedando

$$\Delta t^{(0)} = -\frac{p}{360} \left(\frac{f_a g_b}{f_b f_b} \right) + n \left(\frac{1}{f_b} - \frac{1}{f_a} \right) = \frac{1}{f_R} \left(0.111 \cdot n - \frac{p}{360} g_b \right) \quad (4)$$

donde el supraíndice (0) indica que la que el acoplante tiene espesor despreciable. Si agregamos la condición de tener la superposición correcta, o sea $n=0$ se tiene

$$\Delta t^{(0,0)} = \frac{1}{f_R} \left(-\frac{p}{360} g_b \right) \quad (5)$$

Por lo tanto el valor de Δt es siempre negativo para la condición $n=0$, pero dependiendo de los valores de p y γ_b (ambos siempre positivos), puede no ser el primer valor negativo. Estimando el valor de γ_b se calcula Δt para diferentes valores de n , que son comparados con los valores medidos experimentalmente. Esto permite encontrar el ciclo de superposición correcta.

Una vez encontrada la condición correcta de superposición de los ecos ($n=0$), se calcula el verdadero tiempo de tránsito como

$$t_R = \frac{g_a}{360 \cdot f_a} + \frac{t_m}{p}$$

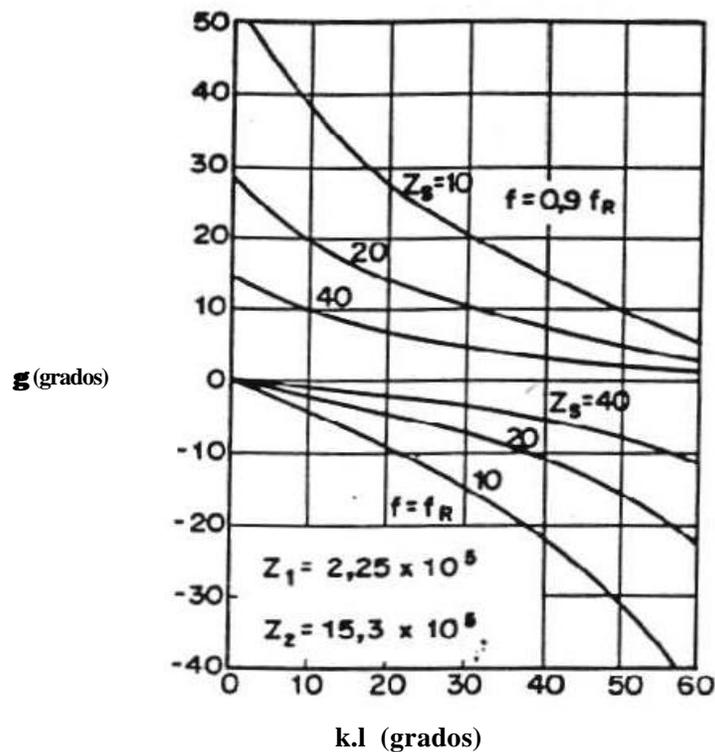


FIGURA 3.5 - Ángulo de fase γ_r y γ_b entre la onda incidente y reflejada en el transductor para una onda de la frecuencia de resonancia f_r y de $0,9 f_r$. En el eje x se tiene el espesor de la capa de acoplante en unidades de fase ($k.l$) donde k es la cte de propagación en el acoplante. Las curvas están realizadas para un transductor de cuarzo c-x ($Z_2=15,3 \times 10^6$), una resina usada como acoplante ($Z_1=2,25 \times 10^6$), y la impedancia de la muestra aparece como parámetro. (Impedancias en Pa.s/m) (PAPADAKIS 1990).

Corrección por difracción

Se ha obtenido en la sección anterior la corrección al tiempo de tránsito debido al desfase introducido por la interface. Sin embargo, dependiendo de las propiedades de la muestra, se tendrá aún una indeterminación en dicho tiempo dada por la difracción del ultrasonido en el medio. Al propagarse la onda de ultrasonido en el medio, los efectos de difracción llevan a una modificación en la fase, y esto afecta el tiempo de tránsito.

Las curvas de la fase Φ en función de una distancia normalizada $S = zI/a$ se resuelven numéricamente (PAPADAKIS 1990)

Entonces el cambio en la fase debido a difracción produce un incremento en el tiempo

$$t = t' + \Delta t$$

donde t' es el tiempo medido entre dos ecos m y n , t es el tiempo correcto y Δt la corrección. La expresión para Δt está dada por

$$\Delta t = \frac{f(S_n) - f(S_m)}{2pf}$$

3.1.5 Medida de Atenuación.

Si se asume que las pérdidas de energía de la señal debido a la difracción, refracción, pérdidas en la capa de acoplante y paredes laterales, son despreciables respecto a las pérdidas de energía ocurridas dentro de la muestra, la tasa a la cual la amplitud de los ecos decrece será una medida de la atenuación en la muestra. Entonces como se detalló en la sección 2.2.3, la atenuación será debida a absorción en el medio donde se propaga la onda.

Asimismo se asume que el material es suficientemente homogéneo como para que la atenuación sea uniforme, y por lo tanto constante de atenuación α sea constante en todo la muestra.

Para obtener el valor de la atenuación en el medio se comparan las amplitudes de los ecos sucesivos al propagarse en el medio, ya que de esa forma se tiene información sobre la pérdida de energía de la señal en cada reflexión. Una forma de

conocer entonces la atenuación consiste en ajustar los máximos de los ecos por una curva exponencial, obteniendo entonces la constante de atenuación, como se muestra en la figura 2.6. Esto se puede realizar ajustando los máximos por una curva exponencial calibrada en forma manual, cuando el equipo lo permite, o realizando un ajuste numérico. Una forma alternativa de obtener la atenuación es a través de la comparación de dos de los ecos, sucesivos o no. Para ello se ajustan los ecos obtenidos por una exponencial calibrada, y se seleccionan dos ecos de forma adecuada, los que serán utilizados para calcular la atenuación.

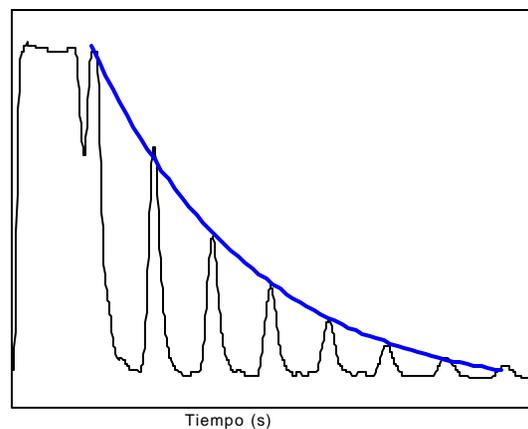


FIGURA 3.6 - Señal de video obtenida al propagarse una onda ultrasónica en una muestra, que puede ser construido a partir del ecograma de la figura 3.3.

3.1.6 Acoplante

Para introducir la onda de ultrasonido generada por el transductor en la muestra, es necesario utilizar un acoplante acústico. Dado que las ondas de ultrasonido (altas frecuencias) no se propagan en el aire, es necesario eliminar la interface de aire que queda entre el transductor y la muestra colocando alguna sustancia que permita el pasaje del ultrasonido. Si bien el transductor presenta sus caras lisas y la muestra es pulida a efectos de minimizar la rugosidad de sus caras, siempre queda entre las superficies una capa de aire que impedirá la transmisión de la onda de un medio al otro. Es muy importante la elección adecuada del acoplante tanto para transmitir la señal al medio pero sin que afecte las medidas ultrasónicas.

Para elegir el acoplante se debe tener en cuenta la impedancia acústica del mismo, en relación con la de la muestra y la del transductor, ya que se está introduciendo al problema de estudio transductor - muestra una tercera superficie (referencia a teórico tres medios). Asimismo el tipo de acoplante dependerá de las características físicas del material sobre el cual se utilizará, de modo que no lo afecte. Por ejemplo si el material es muy poroso, se debe tener especial cuidado al elegir el acoplante ya que este podría penetrar en la muestra. Es importante que las propiedades del acoplante no alteren las de la muestra, ni las medidas.

Para medidas con la temperatura es importante que el material utilizado como acoplante sea libre de H_2O , y que no varíe significativamente sus propiedades en el rango de estudio. Esto último no siempre es posible, y es necesario en algunos casos utilizar diferentes sustancias según el rango de temperatura en que se esté trabajando. Por último se deberá considerar el tipo de ondas que serán propagadas (corte x o y). En el caso de trabajar con ondas longitudinales es posible utilizar tanto acoplantes líquidos como sólidos, pero no así al usar ondas transversales donde se debe tener una sustancia sólida.

Los acoplantes líquidos resultan de manipulación más sencilla, por lo que facilitan el proceso de acoplamiento ya que en el caso de estar sólidos a temperatura ambiente, deben ser sometidos a una temperatura mayor a la de fusión a efectos de poder colocarlos entre la muestra y el transductor asegurando que queden cubiertos todos los espacios entre ambos.

Algunos acoplantes de uso común son el Nonac (Nonac Stopcock Grease) y el Salol, así como también diferentes tipos de aceites, miel, etc.

3.2 – Medidas de caracterización eléctrica

Método de las cuatro terminales

Una técnica usual para caracterizar un material superconductor, es a través de la determinación de su resistividad eléctrica. De esa manera se puede determinar sin ambigüedades la temperatura de la transición superconductora.

Cuando se trata de determinar pequeñas resistencias, como es el caso de un material superconductor por debajo de la temperatura crítica, debe utilizarse la técnica de cuatro terminales (POOLE 1995, KEITHLEY 1992).

Al medir magnitudes de voltaje y de resistencia pequeña, es muy importante minimizar la resistencia de los contactos de unión con la muestra y el efecto resistivo de los cables. En medidas de resistencia de mayor magnitud, éstos no afectan significativamente, pero cuando la magnitud a determinar es suficientemente pequeña (teóricamente la resistencia cae a cero en la temperatura de transición), el efecto de los contactos puede ser incluso mayor que la magnitud a determinar.

Este método consiste en colocar cuatro puntos de contacto sobre la muestra, por dos de los cuales se conectará la fuente de corriente, y la diferencia de potencial será medida en las otras dos terminales. En la figura 3.7 se muestra el esquema de montaje para las medidas de cuatro terminales.

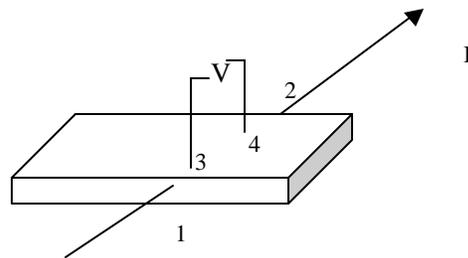


Figura 3.7. Montaje para medidas de resistividad mediante método de cuatro terminales.

En la figura 3.8 se muestra un modelo del circuito resultante con esta configuración.

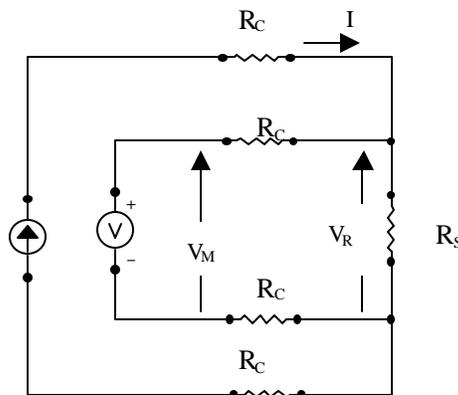


FIGURA 3.8 – Esquema del circuito de medida de resistencia de cuatro terminales

La corriente de la fuente I es forzada a pasar por la resistencia R_s a medir, a través de un par de conexiones, mientras que el voltaje V_M es medido en dos puntos diferentes. Si bien es posible que parte de la corriente pase por los cables conectados al voltímetro, ésta suele ser despreciable (pA o menor) y puede ser ignorada a los efectos prácticos. Por lo tanto el voltaje medido con el voltímetro corresponderá al voltaje en la resistencia R_s .

De esta forma se obtiene el valor de la resistencia (R_s) entre terminales de la muestra, la que se relaciona con la resistividad mediante una relación de la forma :

$$R_S(T) = r(T) \cdot F_G$$

donde F_G es un factor geométrico que depende de las dimensiones y forma de la muestra, y de los puntos de colocación de los electrodos, pero es independiente de la temperatura. A efectos de determinar la transición superconductor, el valor de $R(T)$ aporta la información necesaria.

Dependiendo de la forma y tamaño de la muestra se utilizan diferentes configuraciones para la colocación de los cuatro puntos de contacto. La elección difiere en la línea de corriente que se utiliza para medir la diferencia de potencial, que será más o menos intensa. La forma más sencilla, si el tamaño y la forma de la muestra lo permite, es colocarlos de forma alineada. Pero dependiendo del tamaño de la muestra esto no siempre es posible, por lo que en algunos casos se opta por colocar las terminales enfrentadas dos a dos. En la figura 3.9 se muestran dos posibles configuraciones para los puntos de contacto.

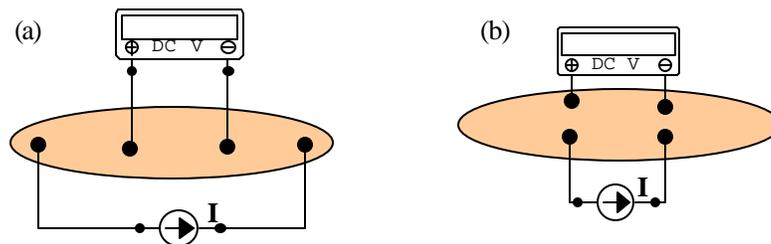


FIGURA 3.9 – Configuraciones usuales para colocar puntos de contacto sobre la muestra (vista desde arriba), para medidas de resistencia eléctrica mediante el método de cuatro terminales (a) alineados, (b) enfrentados dos a dos.

3.3 - Medidas de caracterización Magnética – SQUID

Las medidas de caracterización magnética se realizaron usando un magnetómetro SQUID-MPMS (*Superconducting Quantum Interference Device, Magnetic Property Measurement System*). Este equipo está diseñado para realizar medidas de susceptibilidad magnética AC y magnetización DC.

El principio de funcionamiento del Squid se basa en el efecto túnel (o efecto Josephson), un efecto cuántico que se da cuando se tiene uniones de dos superconductores mediante una capa de un material normal.

Los magnetómetros de tipo SQUID están formados por una combinación de una o mas uniones superconductoras que permiten detectar muy pequeños campos magnéticos, que pueden llegar a ser hasta un cuanto de flujo magnético. Éstos magnetómetros constan de un sensor SQUID para la medición de momentos magnéticos bajo diferentes condiciones experimentales (temperatura, frecuencia, etc) y en base a los cuales se deducen tanto M como χ .

El dispositivo SQUID está formado por un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson, a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica. La unión Josephson es un sistema que funciona en base al efecto túnel propuesto en 1962 por B.D. Josephson. Con este dispositivo, es posible detectar variaciones de campo magnético tan pequeñas como de 10^{-15} T. Cuando se introduce en el Squid, una corriente mayor que la corriente crítica de las uniones Josephson, aparece un voltaje proporcional al flujo magnético a través del anillo del Squid (POOLE 1995, SILVER 2001).

Capítulo 4 – Materiales y métodos

4.1 Medidas de propagación de ultrasonido

Las medidas de propagación de ultrasonido en función de la temperatura se realizaron utilizando un equipo generador y receptor de pulsos MATEC, conectado a un osciloscopio digital y a un multímetro, de forma de adquirir las señales provenientes de los ecos al PC a efectos de ser procesadas y obtener de esa forma la atenuación y velocidad de propagación. El osciloscopio digital se utiliza para obtener el valor de los cambios en la velocidad al variar la temperatura, mientras que el multímetro está conectado a la salida de un comparador de ecos, por lo que su medida es proporcional a la atenuación. En la figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques del sistema utilizado, y los componentes más importantes del mismo se detallan en este capítulo.

Para realizar la superposición de ecos, así como el ajuste de los mismos por una exponencial calibrada se utilizaron osciloscopios analógicos que cuentan con un canal de entrada z, así como los módulos auxiliares que el Matec posee a esos efectos. El sistema permite realizar éstas medidas para diferentes frecuencias a partir de 1 MHz.

Para las medidas a bajas temperaturas se utilizó un crióstato de ciclo cerrado de Helio (Janis), que funciona en conjunto con una bomba de alto vacío y un compresor, así como un controlador de temperatura. Con éste sistema se pueden lograr variaciones de 0.5 K/minuto y alcanzar temperaturas de 20 K aproximadamente. El control de temperatura también es realizado en forma automatizada a través de una PC simultáneamente con la medida de velocidad y atenuación, como se detalla más adelante.

El método utilizado para medir velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas, es extremadamente preciso para determinar cambios relativos tanto de velocidad, como de atenuación. Utilizando el método de Papadakis en condiciones óptimas, se obtiene un error mínimo en el valor del tiempo de tránsito (absoluto) de 1 ppm (PAPADAKIS 1990). En las condiciones de trabajo reales, el error en el tiempo de tránsito puede ser estimado en una parte en 10^4 (MORENO 1997). Si las superficies de medida de la muestra se encuentran pulidas a la micra, el error en la medida de la velocidad será del orden de una parte en 10^4 . La automatización de la medida del cambio en el tiempo de tránsito, al variar la temperatura, introduce un error adicional, lo que se discute más adelante, en la sección 4.1.4.

Se describen a continuación los módulos más importantes del Matec que participan del proceso de medición ya sea de velocidad o de atenuación.

Se utiliza un *generador/receptor de pulsos* de radio frecuencia (Matec Mod 6600) para generar una señal eléctrica que es transformada por el transductor en una señal mecánica, y al mismo tiempo recibe la onda que envía el transductor. El sistema utilizado permite trabajar en un rango entre 1 MHz y 700 MHz, mediante módulos de diferentes rangos de frecuencias. Por razones prácticas, dada la elevada atenuación de las cerámicas, se utiliza el de menor rango de frecuencias (1 MHz a 20 MHz, Plug in Mod 755). El generador permite controlar la amplitud, frecuencia y duración de la señal enviada. La frecuencia es ajustada de forma de coincidir con la frecuencia de resonancia del transductor, o alguno de sus armónicos impares en caso de utilizar un transductor que lo permita. Las otras condiciones son ajustadas de acuerdo a las condiciones experimentales, y a las características de la muestra. La amplitud debe ser suficientemente alta, como para permitir visualizar un número de ecos suficiente, ya que debido a la atenuación en el material, la amplitud los ecos decae exponencialmente. Por otro lado, la amplitud no se puede aumentar indiscriminadamente, ya que de ese modo se aumenta la componente de ruido en la señal, originado en las características policristalinas del medio. Entonces se debe buscar un equilibrio de forma de obtener un ecograma con una relación señal/ruido adecuada. El ancho del pulso debe ser tal que no se solape con los ecos provenientes de las reflexiones, impidiendo las mediciones, lo que impone un límite a la mínima frecuencia utilizable. Trabajando a una frecuencia de 5 MHz, la longitud de onda es

del orden de 0.1 cm (considerando la velocidad de propagación en una cerámica \approx 5000 m/s). Por lo tanto, dado que cada eco contiene varios ciclos, en una muestra de 1.0 cm como la que se utiliza en este trabajo, se está en la condición límite para la mínima frecuencia, para que no exista solapamiento. A mayores frecuencias, si bien la longitud de onda disminuye, aumenta la atenuación por scattering como se detalla en el capítulo 2.2, lo que en nuestra muestra impidió realizar medidas a frecuencias mayores a 5 MHz. Por los factores antes mencionados, en este trabajo, solo se realizaron medidas de caracterización ultrasónica con ondas de frecuencia de 5 MHz.

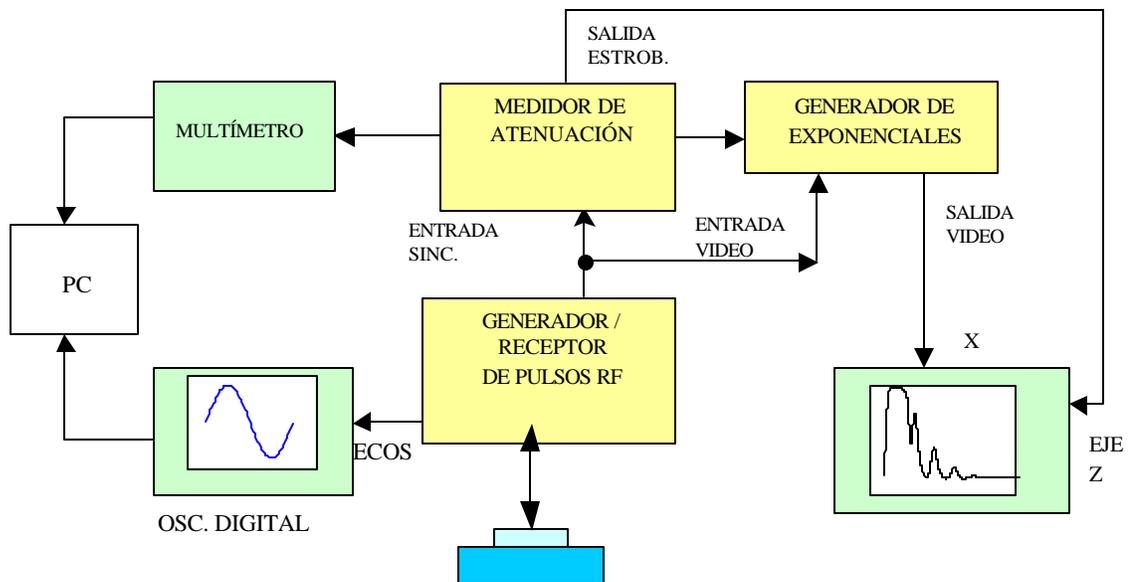


FIGURA 4.1 . Diagrama de bloques del sistema para medir velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas en función de la temperatura.

4.1.1 – Dispositivo experimental - Portamuestras

La muestra se coloca dentro del crióstato de helio por circuito cerrado Janis, cuyo funcionamiento se detalla más adelante. El portamuestras está especialmente adaptado para las medidas de ultrasonido. Se compone de una base metálica que actúa como electrodo. El segundo electrodo que se apoya sobre la muestra mediante una parte móvil, cierra el circuito eléctrico mediante el cual se ingresa una diferencia de potencial, que es transformada por el transductor en una onda mecánica. El segundo electrodo está formado por dos partes metálicas, unidas por un resorte

metálico, que se ajusta de forma de mantener presionada la muestra. En la figura 4.2 se muestra el sistema utilizado, y una esquema del portamuestras.

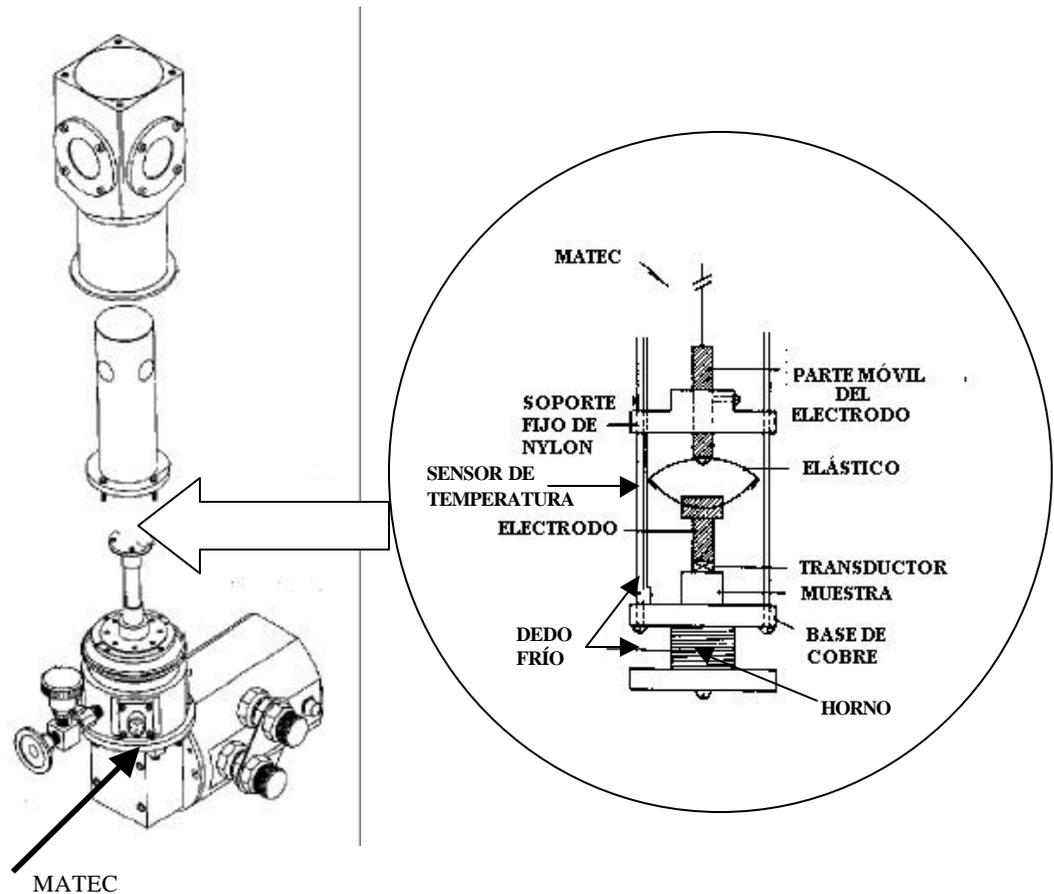


FIGURA 4.2- Sistema experimental utilizado para realizar medidas de propagación de ondas ultrasónicas (a) Sistema Janis de ciclo cerrado de enfriamiento, (JANIS) (b) Ampliación de la región donde se coloca la muestra

4.1.2 - Medida de Velocidad en función de la temperatura

A continuación se detallan los bloques que posee el Matec a efectos de realizar la superposición de dos de los ecos obtenidos. El sistema completo utilizado a dichos efectos se muestra en la figura 4.2.

El sistema cuenta con un *generador de ondas* de audio (desde 1kHz a 2 MHz) que permite ajustar su frecuencia de forma tal que ésta sea igual al inverso del tiempo entre ecos. Esta señal es llevada a un *frecuencímetro* (HP 5381 A) que mide su frecuencia con alta precisión. Por otro lado es llevada a un *divisor de décadas*, capaz de dividir por 10, 100 o 1000. Luego la señal obtenida es usada como trigger para el eje x de un osciloscopio donde se superponen los ecos, para la señal de RF que genera el ultrasonido, y de las ventanas cuadradas que permiten visualizar los dos ecos de interés. O sea se tendrá una sincronización de la señal eléctrica que genera el pulso de ultrasonido con el canal x del osciloscopio.

Entonces la medida del tiempo se obtiene ajustando la frecuencia del generador de ondas hasta observar la superposición de los ecos. Por ejemplo si el tiempo de tránsito de la onda por la muestra es de 2 μ s, la frecuencia de la señal deberá ser ajustada en 0,5 MHz y de esta forma se observarán en el osciloscopio los ecos superpuestos. Como el tiempo es obtenido a través del valor de la frecuencia, la precisión en el resultado estará acotada por la apreciación del contador de frecuencia.

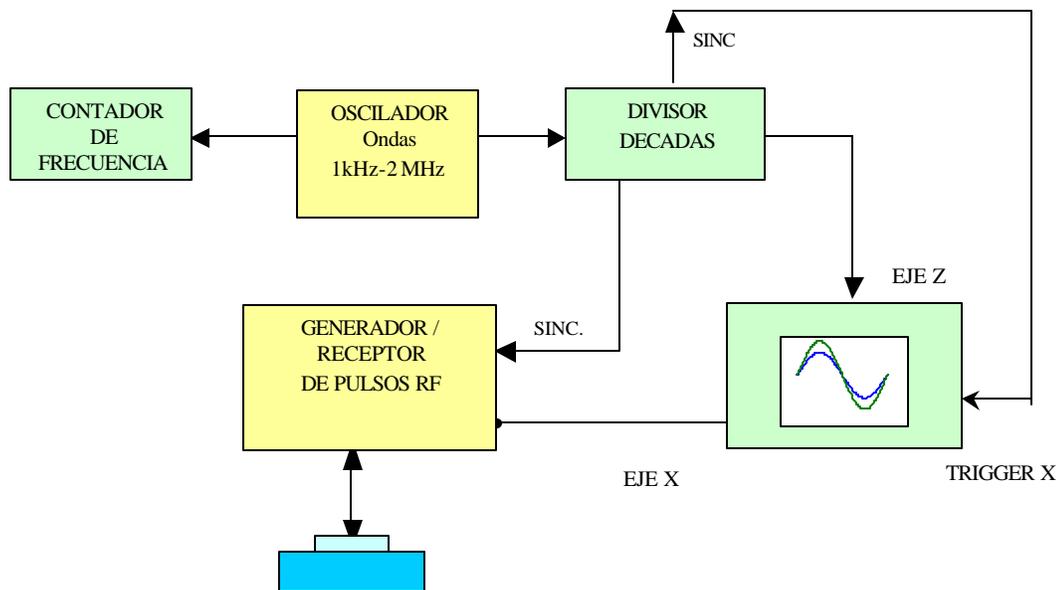


FIGURA 4.2 - Diagrama de bloques del sistema para medir la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas en una muestra (superposición de ecos).

El tiempo inicial de tránsito es determinado utilizando el método de Papadakis, realizando la superposición de los ecos a la temperatura en que se comienza a relevar la experiencia. Para medir las variaciones de la velocidad, se selecciona un ciclo de uno de los ecos mediante un osciloscopio digital (TEKTRONIC TDS 340). El tiempo de tránsito inicial es pasado como parámetro a un programa que controla la temperatura y adquiere, así como también la altura de la muestra. Utilizando la curva adquirida con el osciloscopio y la velocidad inicial como referencia, el programa calcula la evolución de la velocidad al modificarse la temperatura.

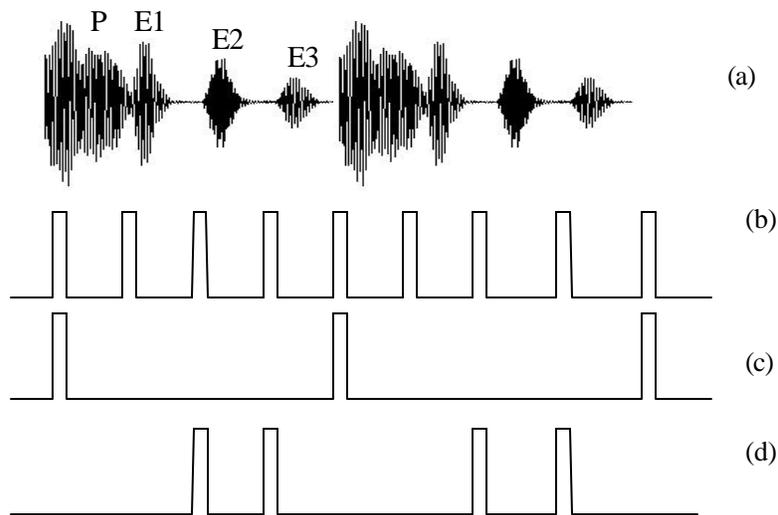


FIGURA 4.3.- (a) Pulso P y ecos (E1, E2, E3) originados por los dos pulsos generados en (c), (b) barrido del osciloscopio, (d) Intensificación selectiva de los ecos E3 y E4.

4.1.3 - Medida de Atenuación

Las señales recibidas por el *generador/receptor* de pulsos son amplificadas y filtradas luego de pasar por un detector de amplitud. El resultado es una señal con la envolvente de los ecos provenientes de las sucesivas reflexiones llamada señal de video, que se observa en el osciloscopio y es utilizada para obtener el valor de la atenuación. El método utilizado para determinar la atenuación consiste en comparar dos ecos que se seleccionan de forma tal, que sus valores de pico ajusten a una curva de decaimiento exponencial. Se utiliza un generador de exponenciales calibradas (Matec Mod. 1204B), el cual mediante un circuito interno RC genera curvas de

decaimiento exponencial. Mediante un control manual se modifica la constante de tiempo τ (en μs) característica de la curva y la posición de la misma, de modo de buscar el ajuste con la señal de video. A partir de la constante τ se calcula fácilmente la atenuación en $\text{dB}/\mu\text{s}$. En la figura 4.4 se muestra el diagrama de bloques del sistema utilizado para medir la atenuación. El módulo medidor de atenuación permite controlar la iluminación del osciloscopio, a través del eje z del mismo. Luego de disminuir la intensidad, controlada por el propio osciloscopio se iluminan los dos ecos seleccionados (figura 4.3). El módulo para medir atenuación del Matec, traduce entonces la potencia de los ecos, en una diferencia de potencial que es adquirida por un multímetro digital. Si bien se podría obtener mayor precisión realizando el ajuste por una curva de decaimiento exponencial en todo el rango de temperaturas estudiado, dicho procedimiento no es automatizable. Dado que las medidas se prolongan por muchas horas, se realiza el seguimiento con la temperatura de dos de los ecos seleccionados, de forma adecuada.

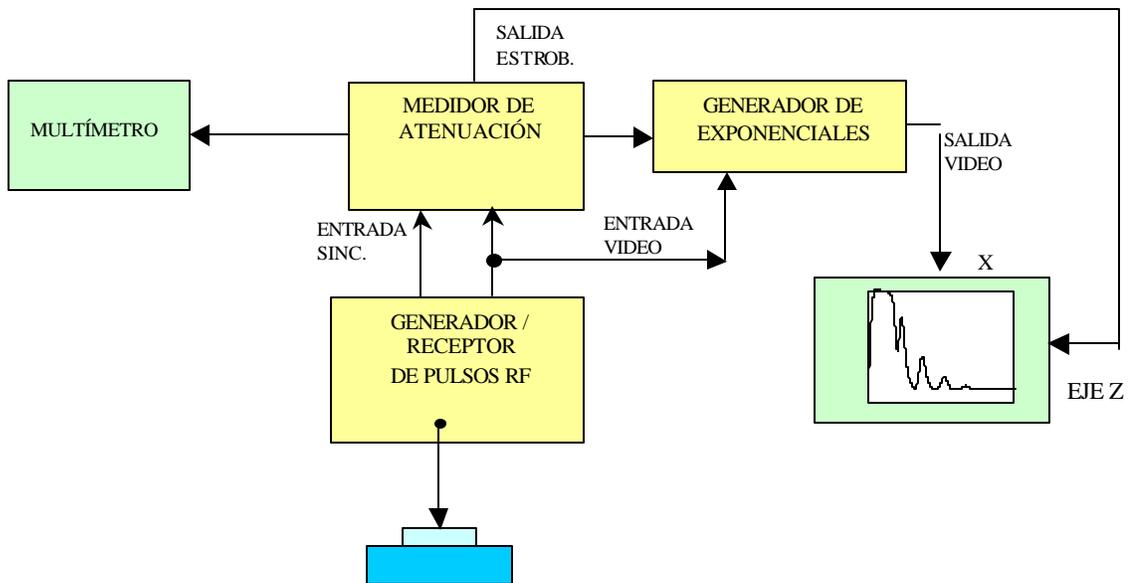


FIGURA 4.4.- Diagrama de bloques del sistema para medir la atenuación de ondas ultrasónicas en una muestra.

3.1.4 – Sistema de enfriamiento

El equipo utilizado para el enfriamiento de la muestra es un crióstato de helio por circuito cerrado (Janis) que funciona utilizando el ciclo termodinámico de Gifford-McMahon. Las etapas de dicho ciclo se detallan en el Anexo 2. Dicho sistema teóricamente permite trabajar en un rango de temperaturas entre 8 K y 475 K. El proceso de enfriamiento se realiza mediante un ciclo de refrigeración basado en procesos de expansión y compresión. El sistema está formado por un compresor de gas y un cilindro de expansión los cuales están vinculados térmicamente a través de un recipiente de intercambio térmico. Se utiliza como gas refrigerante el Helio, dado que se requiere que el intercambiador de calor sea altamente eficiente, para alcanzar temperaturas de pocos kelvin. De esta forma se enfría el ‘dedo frío’ en contacto con el cual se coloca la muestra, como se detalla en la sección anterior. Como forma de poder controlar los cambios de temperatura, se tiene un horno a través del cual se entrega calor al sistema, y mediante la competencia entre el proceso de enfriamiento a través del ciclo de helio, y calentamiento mediante el horno, se logra la temperatura y tasa de variación requerida.

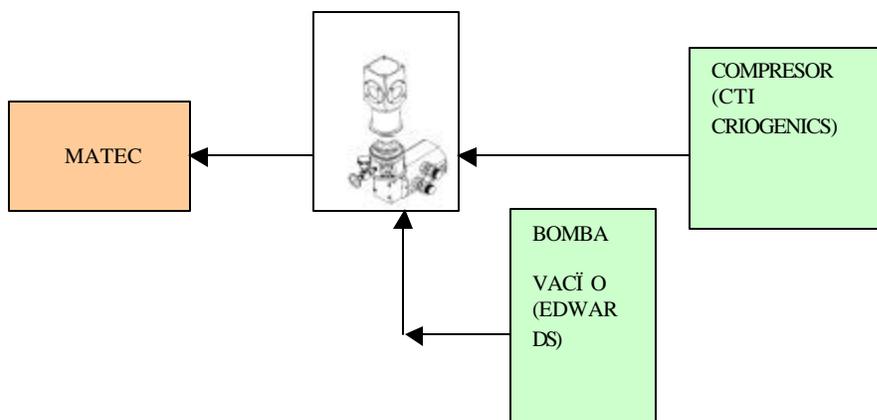


FIGURA 4.5 - Diagrama de bloques del sistema utilizado para enfriar la muestra.

En la base del porta muestras se tiene un sensor de temperatura. El equipo de enfriamiento se completa con una bomba de vacío (EDWARDS) que permite alcanzar un vacío de 10^5 Torr en la región donde se encuentra la muestra. Un

diagrama de bloques del sistema se muestra en la figura 4.5. Se utiliza un controlador de temperatura programable para alcanzar la temperatura y la tasa de variación requerida.

Tanto el control de temperatura como su adquisición se encuentra automatizado, y su adquisición está integrada al programa que adquiere las magnitudes de interés (en este caso velocidad y atenuación de las ondas ultrasónicas). Si bien teóricamente este sistema permite alcanzar temperaturas de 8 K, en la práctica las mínimas temperaturas obtenidas fueron de 20 K.

4.1.4 – Programa de adquisición

La adquisición de las medidas de velocidad, atenuación y temperatura se realizan mediante un programa que también controla la variación de temperatura, desarrollado en el laboratorio como parte de un trabajo de doctorado anterior (PEREZ 2002).

Al ejecutar el programa se ingresan como parámetros: la altura de la muestra, el tiempo inicial de tránsito, el rango y offset de la escala en la que se mide la atenuación en el módulo del Matec, que eco se usará para el seguimiento de la velocidad, y cada cuántos ecos se calculará la atenuación. El tiempo entre muestras también se puede controlar, y con este dato es posible reconstruir luego la experiencia a lo largo del tiempo. Por último se ingresa el setpoint a efectos de controlar la variación de temperatura, pudiéndose modificar tanto éste como los otros parámetros a lo largo de la experiencia.

La atenuación es adquirida directamente a través del multímetro digital, como se explicó en la sección 3.1.2. Con los valores ingresados del rango y offset de la escala el programa realiza el cálculo del valor de atenuación tanto en dB como en dB/cm.

Como se explicó en 2.1 el método de Papadakis permite medir la velocidad con una gran precisión, por medio de la superposición de dos de los ecos. Pero este método presenta la desventaja de no ser automatizable, ya que la superposición debe ser realizada manualmente, y como ya se explicó no siempre resulta sencilla y puede requerir de cálculos y correcciones. Por esto no es posible realizarla de forma precisa mientras la temperatura de la muestra está variando. Además al estar

trabajando en una rango de 300 K, y a una tasa de variación de temperatura de 0.5 K/min. Promedio, las medidas se prolongan muchas horas y se debe buscar una forma alternativa relevar los cambios en la velocidad.

El método utilizado consiste en partir de un valor de tiempo de tránsito inicial, y estudiar los desplazamientos que un punto seleccionado de unos de los ciclos de un eco, experimenta sobre la pantalla del osciloscopio. Estos desplazamientos representan las variaciones en el tiempo de tránsito, a través de las cuales se calculan las variaciones en la velocidad de propagación al variar la temperatura. A efectos de disminuir errores, y asegurar que no se detecten cambios debidos a ruido electrónico se calculan las variaciones en el tiempo de tránsito seleccionando una franja de 40 puntos en un ciclo, y realizando promedios.

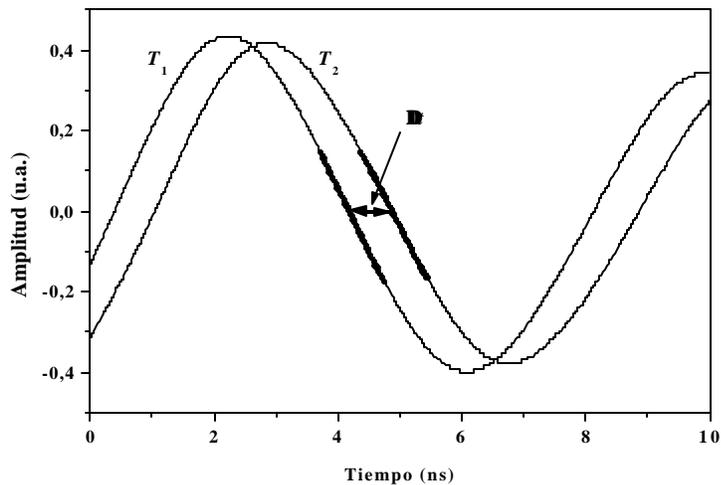


FIGURA 4.6 – Determinación de la variación en el tiempo de tránsito, para la propagación de ondas ultrasónicas en una muestra.

Entonces, para medir la velocidad se debe seleccionar un ciclo de uno de los ecos, utilizando un osciloscopio digital. El mismo es digitalizado en 1000 puntos, y programa selecciona 40 puntos con los cuales se determinarán las variaciones en el tiempo Δt al cambiar la temperatura de la muestra. Entonces el tiempo de tránsito en cada instante estará dado por $t_i + \Delta t$ donde el tiempo inicial es ingresado como parámetro. Para asegurar la validez del método y no perder la precisión dada por la técnica de superposición, el tiempo inicial es medido cuidadosamente e ingresado

como parámetro. De igual forma es importante la elección del tiempo entre muestras para asegurar que las variaciones en la velocidad son suficientemente pequeñas, para ser detectadas con exactitud por el método. Al trabajar con una franja de 40 puntos el programa detecta cambios en el tiempo en forma muy precisa, detectando en la escala de trabajo, variaciones de 0.1 ns. Para frecuencias bajas del pulso de ultrasonido el método de adquisición de velocidad presenta una precisión muy buena, del orden de 1 en 10^4 . En caso de trabajar a altas frecuencias (mayores a 10 MHz), se debe utilizar otra forma para calcular la velocidad ya que las escalas del osciloscopio no permiten visualizar solo parte de un ciclo.

3.1.5 - Acoplante

Debido a la diferencia de impedancias acústicas en las interfaces transductor de cuarzo – aire - muestra es necesario utilizar un acoplante acústico que permita el pasaje de la onda mecánica del transductor a la muestra.

Para realizar un cálculo aproximado de la impedancia del acoplante para que la transmisión sea máxima, se toman como referencia los valores de las impedancias acústicas del transductor de cuarzo, del aire y de un fluido, por ejemplo el agua (KINSLER 1995), y se impone la condición obtenida para el problema de los tres medios, en el capítulo 2.2.5.

Impedancia característica del cuarzo (corte X) - 15.3×10^6 Pa.s/m

Impedancia característica del aire (20 °C) - 415 Pa.s/m

Impedancia característica agua dulce – 1.48×10^6 Pa.s/m

La impedancia acústica de la muestra se calcula aproximadamente, tomando los valores de la densidad (teórica) y la velocidad de propagación del ultrasonido (corte X).

Densidad ≈ 6500 kg/m³

Velocidad de propagación ≈ 3500 m/s (WU TING 1988.)

Impedancia acústica - $\approx 25 \times 10^6$ Pa.s/m

Por lo tanto para cumplir la relación (ec(3) tres medios), que da la situación ideal donde no hay pérdidas de transmisión en el acoplante, la impedancia del mismo debería ser del orden de 25×10^6 Pa.s/m

Con este resultado se tiene claramente que el aire presenta una impedancia de varios ordenes menor a la situación requerida, siendo materiales sólidos y líquidos los que más se aproximan al orden de magnitud necesario.

Un acoplante adecuado para trabajar a bajas temperaturas que se presenta en estado líquido a temperatura ambiente es el Nonac (Nonac Stopcock Grease). Esta sustancia solidifica a una temperatura de 220 K, por lo que resulta adecuado para propagación de ondas de corte X, así como para ondas de corte Y por debajo de dicha temperatura. Al trabajar con ondas de corte Y un acoplante adecuado es el Salol, el cual se presenta en estado sólido a temperatura ambiente, y para ser colocado sobre la muestra es preciso llevarlo a una temperatura superior a 40 °C a la cual dicho material se funde. Luego ya en estado líquido es colocado entre la muestra y el transductor, luego de lo cual vuelve a solidificar al bajar su temperatura. Para que el Salol solidifique es necesario además ponerlo en contacto con algunos cristales del mismo material para que cristalice.

3.1.6 Control de temperatura

Es muy importante que la temperatura de la muestra cambie en forma lenta. Esto es necesario para asegurar que la muestra alcance una temperatura uniforme al momento de realizar cada medida, evitando gradientes de temperatura en la misma. Además, la situación ideal requiere mantener la muestra en equilibrio térmico al realizar la medida. Como se detalló en 3.1.1, la temperatura medida es la correspondiente al “dedo frío”, por lo que se debe asegurar que la misma represente la temperatura real de la muestra. Las posibles diferencias entre la temperatura del sensor y la de la muestra, pueden eliminarse colocando un sensor en una muestra de composición similar a la estudiada (muestra ciega). Esto no fue posible, dado el reducido tamaño del sistema utilizado y el volumen ocupado por la muestra a estudiar. Además, el agregar una segunda muestra dentro del crióstato implica un

mayor volumen de masa a enfriar, que puede dificultar el proceso de enfriamiento y alcanzar bajas temperaturas.

El sistema de control de temperatura permite regular la tasa de variación de la misma, modificando la potencia del horno.

Con el fin de estudiar la posible existencia de histéresis térmica en el material, las medidas se realizaron tanto enfriando como calentando la muestra, abarcando el rango de temperaturas comprendido entre 20 K y 300 K.

3.1.7 – Realización de las medidas

Las medidas fueron realizadas con transductores de cuarzo de 5 MHz tanto para corte X como para corte Y. Debido a que la muestra presenta una alta porosidad, lo que aumenta los efectos de scattering, y dado que la atenuación se incrementa con la frecuencia, no se obtuvo un número suficiente de ecos al trabajar a frecuencias superiores a 5 MHz. Como se comentó anteriormente en este capítulo, con ondas de frecuencias menores a 5 MHz, se tiene solapamiento entre los ecos provenientes de las reflexiones, y el pulso inicial.

En todas las medidas se obtuvieron al menos tres ecos al trabajar a temperatura ambiente, cantidad que aumenta en general al disminuir la temperatura. A cero K, solo permanece en la atenuación la componente debida a *scattering*, por lo tanto al aumentar la temperatura se observará atenuación debida a otros factores sumados al scattering que continúa existiendo.

Preparación de la muestra

Pulido

Para medir el tiempo de tránsito utilizando el método de Papadakis es muy importante que las muestras tengan dos de sus caras paralelas, y que las superficies estén muy bien pulidas. Es recomendable un paralelismo de aproximadamente 10^{-4} rad, y un pulido de 1 μm de las superficies. (MORENO 1997). Después del prensado la muestra adquiere una forma cilíndrica y por lo tanto con dos caras “casi paralelas”, pero sus superficies quedan muy porosas e irregulares, lo que dificulta las medidas de ultrasonido. Por ese motivo se debió realizar un pulido manual en ambas caras

para mejorar las superficies, así como para obtener un mejor paralelismo entre ellas. Mediante dicho proceso se busca también que ambas caras queden pulidas en forma homogénea. La textura de las muestras no permitió lograr el pulido que hubiera sido deseable, ya que la misma se desgranaba perdiendo “materia” de su superficie, alcanzándose en promedio 5 micras. Luego del mismo, la superficie adquiere una forma cóncava, teniéndose en la zona central donde es colocado el transductor un pulido aceptable (± 2 micras).

Al ser la muestra muy porosa, no se metalizaron las superficies, ya que de ese modo la muestra podía resultar contaminada. De todas formas, la señal obtenida resultó aceptable, como se comenta en el próximo capítulo. Entonces las medidas ultrasónicas fueron realizadas colocando directamente el transductor sobre la muestra utilizando una capa de acoplante.

Acoplamiento

El primer paso para poder realizar medidas de propagación de ondas ultrasónicas es obtener un buen acoplamiento entre el transductor y la muestra. La capa de acoplante debe ser lo más fina posible y debe tener un espesor parejo, deseablemente de pocas micras, a efectos de que el medio acoplante no influya en los resultados (referencia a parte teórica del acoplante). El espesor de la capa de acoplante debería cumplir la ec (ver número), o sea se debería tener un espesor múltiplo semientero de cuartos de longitud de onda. (citar ec.) Esta condición es difícil de controlar experimentalmente y se busca que la capa sea lo más fina posible, condición necesaria además para las correcciones al tiempo de tránsito dadas por el criterio de McSkimin. (Capítulo 2.1.2).

Cuando la muestra es porosa, como en el caso de las utilizadas en este trabajo el proceso de acoplamiento no resulta sencillo. En estos casos se dificulta obtener un acople con una capa muy fina ya que debido a la porosidad de la muestra el acoplante no cubre toda la superficie. Además es común que no se mantenga el acoplamiento al variar la temperatura, debido posiblemente a vibraciones, debiendo en muchos casos repetir las medidas. Una región crítica en caso de estar utilizando acoplantes líquidos resulta ser de las temperaturas cercanas a la cual solidifica.

3.2 – Medidas eléctricas

Al trabajar con muestras superconductoras las corrientes utilizadas para medir resistencia son del orden de los miliamperes, y por lo tanto los voltajes medidos son también muy bajos, por lo que se debe tomar precauciones para minimizar los errores en los resultados. Se debe minimizar el ruido eléctrico que provoque variaciones en el valor del voltaje, y es necesario utilizar la técnica de las cuatro terminales explicado en 2.2 a efectos de disminuir el efecto de la resistencia de los contactos y cables.

Es importante tener en cuenta que la corriente que circula por la muestra no puede superar el valor de la corriente crítica para el material a estudiar, y debe ser lo más pequeña posible de modo de minimizar los efectos de calentamiento de la muestra por el contacto eléctrico.

La forma de colocar los puntos de contacto en la muestra dependerá de las características físicas de la misma. Si el material lo permite, una forma adecuada es perforar la muestra y colocar los contactos en su interior. Esto no siempre es posible dada la dureza de las muestras utilizadas, por lo que la mejor solución es aplicar los contactos eléctricos sobre la muestra utilizando pintura de plata. Esto presenta la ventaja adicional de que la muestra queda en condiciones de ser usada para otras medidas luego de ser retirada la pintura de plata. Por estos motivos, se pintaron los contactos con pintura de plata lo que fueron colocados enfrentados dos a dos, debido al tamaño reducido de la muestra.

Las medidas de resistencia eléctrica se realizaron en las muestras cilíndricas M1 y M2, en las cuales se realizaron las medidas de propagación ultrasónica. Las medidas de resistencia eléctrica se realizaron aplicando en dos de las terminales una corriente constante de 5 mA, utilizando un generador de corriente. La diferencia de potencial en las otras dos terminales fue medida a través de un nanovoltímetro con lo cual se determinó el valor de resistencia. El valor de la corriente fue medido durante toda la experiencia utilizando un multímetro digital a efectos de controlar que el valor se mantuviera constante, así como para adquirir dicho valor junto con la

medida de voltaje. Un diagrama de bloques del sistema completo de medida, se muestra en la figura 4.7. El programa de adquisición calcula el valor de resistencia entre las terminales al variar la temperatura, que como se comentó anteriormente es proporcional al valor de la resistividad.

El sistema de enfriamiento se realizó utilizando un crióstato de ciclo cerrado, similar al utilizado para las medidas ultrasónicas, que alcanza temperaturas mínimas de 40 K.

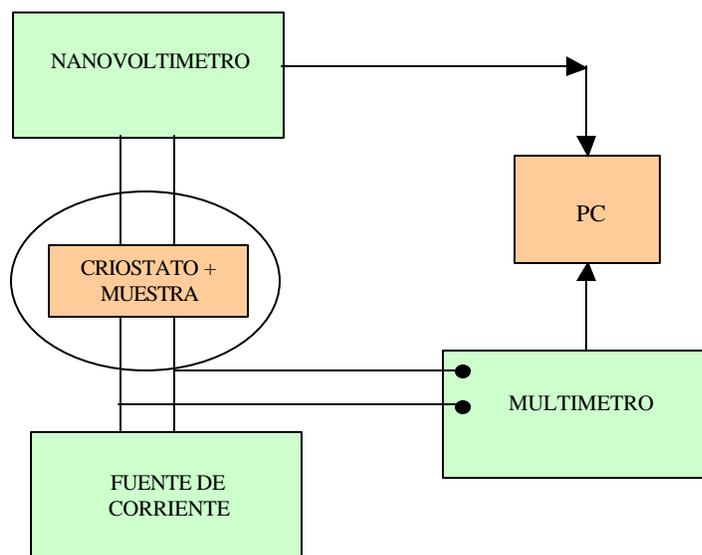


FIGURA 4.7 - Diagrama de bloques del dispositivo utilizado para medidas de resistencia eléctrica mediante el método de cuatro terminales.

4.3 Preparación y caracterización primaria de muestras

Se trabajó con dos muestras de YBCO-123, elaboradas en la Universidad Federal de Sao Carlos mediante la técnica de Sol Gel (M1) y reacción estado sólido (M2). La estructura ideal y características de dicho compuesto se detallan en el capítulo 2.

El proceso de elaboración de las muestras es complejo así como el fenómeno de la superconductividad, por lo que no existe la seguridad de que dos muestras realizadas por la misma técnica, e incluso simultáneamente presenten exactamente las mismas propiedades, en cuanto a la superconductividad, o temperatura de

transición por ejemplo. Entonces es muy importante el hecho de realizar todas las medidas con la misma muestra para que resulten comparables entre sí.

La realización de muestras cerámicas superconductoras del tamaño que se requería para ser estudiadas por ultrasonido no resultó ser sencilla. No existía experiencia en la región ya que los grupos con los que trabajamos se especializan en medidas eléctricas y magnéticas, y por lo tanto en realizar muestras superconductoras de un tamaño mucho más pequeño, y sin otras características que para nuestro trabajo son importantes como ser la forma con dos caras paralelas y bien pulidas, el tamaño de grano. Debido a ello no todas las muestras elaboradas se pudieron utilizar, y se debió poner especial cuidado en su realización en la porosidad y tamaño de grano. Asimismo, como se comentó en la sección 2.2.8, resulta de gran importancia en las propiedades superconductoras de la muestra, el contenido de oxígeno de la muestra. En vista de eso, el proceso de elaboración incluye un proceso en horno con flujo de oxígeno, y esto aporta una nueva dificultad al realizar las muestras ya que se debe asegurar que la cantidad adecuada de dicho elemento se incorpore a la muestra tanto en su superficie como en todo el interior. Esto puede requerir de tratamientos especiales al tratarse de muestras grandes, como ser un proceso en cámara de oxígeno al polvo luego de la sinterización, para luego ser prensado.

4.3.1 Técnicas de preparación

4.3.1.1 Método de difusión estado sólido

Se detalla a continuación el procedimiento de preparación de muestras por el método de difusión estado sólido.

- mezcla de los dos óxidos y carbonatos (óxido de itrio, carbonato de bario y óxido de cobre) en la proporción deseada, mezclados con alcohol isopropílico
- molienda en molino de bolas por 45 minutos a una rotación de 500 rpm.
Secado en estufa
- calcinación del polvo resultante (850°C por 12 horas), tratamiento en la temperatura de formación del YBCO (900°C por 15 horas) y posterior

tratamiento térmico con oxigenación (450°C por 15 horas), con moliendas entre cada etapa

- prensado uniaxial en el molde cuya forma tomará la muestra
- prensado en una prensa hidráulica
- sinterización del material a una temperatura de 950 °C por 36 horas, y posterior oxigenación por 12 horas a una temperatura de 450 °C, en horno con flujo de oxígeno.

4.3.1.2 Método de Pechini (Sol Gel)

Para la preparación de los óxidos superconductores se utiliza frecuentemente el Método de Pechini (sol-gel). Se describe brevemente la técnica de fabricación de polvo de YBCO, por éste método (PECHINI 1967).

- Los óxidos y carbonatos de partida son Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO en la estequiometría deseada, los que se disuelven en agua.
- Se agrega solución acuosa de HNO_3 y etilenoglicol en las proporciones 60:40 % (Variante del método original, LISBOA 2000). Un factor importante es el control riguroso del PH de la solución, para una completa estabilización de la solución resultante. Las variaciones del pH durante la etapa de disolución, puede provocar la formación de precipitados no deseados. Esta etapa se realiza en un béquer, utilizando una placa de calentamiento, con agitador permanente, manteniendo la temperatura en 60 ° C para facilitar la disolución.
- La solución resultante, es mantenida a 110 ° C, hasta que se produce la foirmación de un gel, y posteriormente un sólido (polímero).
- Se realiza un calentamiento lento hasta 400 ° C, durante 12 hs, para la eliminación de materia orgánica. Esto da origen a un polvo cerámico, con estequiometría homogénea.
- Luego se realizan etapas de calcinación en atmósferas de aire para la cristalización de las fases, con etapas de molido intermedios para evitar la formación de fases secundarias.

- Prensado, y sinterizado

4.3.2 Tamaño de las muestras

Las muestras se elaboraron utilizando moldes de forma cilíndrica. Respecto al tamaño de la muestra su diámetro debe ser lo más grande posible comparado con el tamaño del transductor para evitar interferencia con posibles rebotes en las caras laterales. La altura debe ser lo suficientemente grande para permitir el pasaje de la onda sin que se solapen los ecos de las distintas reflexiones así como para asegurar que el pulso inicial se haya extinguido al momento de volver la onda al transductor. Por otro lado la altura debe permitir obtener un número suficiente de ecos, lo que dependerá de la atenuación del material. Por estas consideraciones se realizaron con un diámetro aproximado de 12 mm, y una altura entre 6 mm y 10 mm.

4.3.3 Características físicas y composicionales de las muestras.

4.3.3.1 Muestra 1 – M1

La muestra M1 fue fabricada por el método de Sol Gel. Dados los requerimientos para las medidas de ultrasonido la muestra fue elaborada con forma cilíndrica, y dimensiones de 12.3 mm de diámetro y 6.0 mm de altura.

La densidad de la muestra obtenida es 4.04 g/cm^3 , o sea un 64 % de la densidad calculada a partir de la estructura cristalográfica ideal (WU 1993).

La estequiometría de la muestra es $\text{YBa}(1.98)\text{Cu}(2.99)\text{O}(6.87)$, por lo tanto el contenido de oxígeno es adecuado para obtener una temperatura de transición alta. Como ya se comentó en 2.2.8, la máxima temperatura de transición superconductor se obtiene para la composición $\text{YBa}(2)\text{Cu}(3)\text{O}(6.9)$.

De los análisis de microscopía electrónica de barrido, cuyos resultados se muestran en la figura 4.8, se puede observar que la muestra tiene sus granos, de un tamaño y forma heterogéneo. La forma de los granos es irregular encontrándose granos aproximadamente esféricos así como otros aplanados (plaquetas). En cuanto al tamaño, el mismo varía teniendo granos desde menos de $1 \mu\text{m}$ de hasta mayores a 5

μm . Como se comentó anteriormente, la densidad de la muestra es baja, lo que concuerda con lo observado en la microscopía, donde se aprecia un gran espacio intergranular. Sin embargo, sería de esperar que una muestra con la mencionada heterogeneidad en forma y tamaño de grano, prensada correctamente, presentara una porosidad menor. De acuerdo con el método de fabricación de ésta muestra (Sol Gel), era de esperar un resultado mucho más homogéneo que el obtenido.

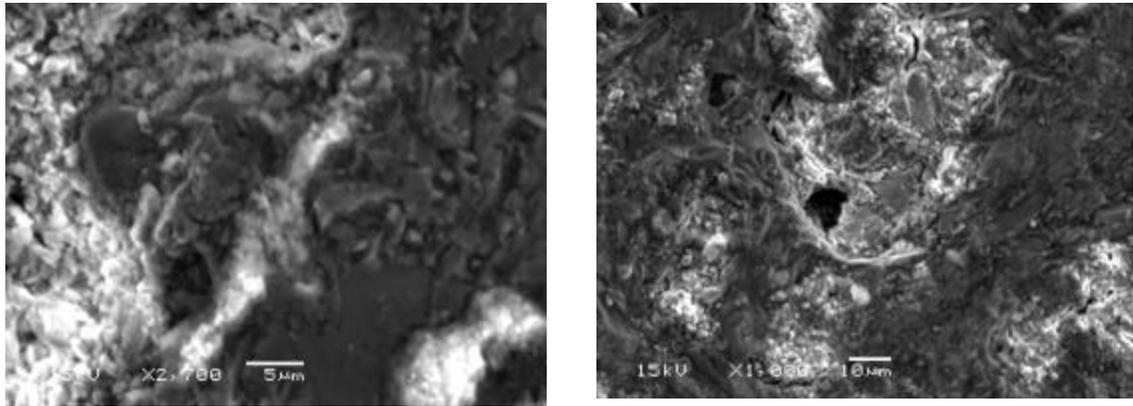


FIGURA 4.8 - Microscopía electrónica de barrido de la muestra M1 con aumento de : (a) 2700 X, (b) 1000 X.

Dadas las características mencionadas de la muestra, es de esperar que las medidas reflejen efectos asociados al tamaño de grano y especialmente a mecanismos asociados a las fronteras intergranulares, ya que la forma relativamente grande e irregular de los mismos, genera un gran volumen de espacio intergranular.

Para la realización de las medidas magnéticas la muestra original fue cortada utilizándose una parte más pequeña, ya que el tamaño de la misma no se adaptaba a los equipos utilizados.

4.3.3.2 Muestra 2 – M2

Dado el comportamiento anómalo que presentó la muestra M1 en las medidas ultrasónicas, eléctricas y magnéticas, cuyos resultados se presentan en el próximo capítulo, y de la posible influencia en los resultados de las características de los granos en cuanto a tamaño, forma, etc, se elaboró una segunda muestra del mismo compuesto y similar tamaño. Durante el proceso de fabricación de la misma se

encontraron dificultades para obtener una muestra que resultara ser superconductora y con una alta temperatura de transición. Como ya se explicó, una característica que resulta ser de vital importancia en la superconductividad es el contenido de oxígeno presente en la muestra. Por esto es difícil obtener muestras superconductoras de tamaño grande, y con el adecuado contenido de oxígeno.

La muestra fue sometida a un tratamiento de oxigenación, con la muestra ya prensada y compactada. Al medir la resistividad se encontró que la misma presentaba la transición superconductora a una temperatura aproximada de 60 K. Este valor tan bajo de T_c se debió posiblemente a un bajo contenido de oxígeno. Por este motivo la muestra fue molida nuevamente y posteriormente el polvo obtenido fue tratado nuevamente para oxigenarlo con lo que se obtuvo finalmente una muestra con un valor de temperatura crítica de 90 K.

Dados estos inconvenientes en la preparación, se realizó cada etapa cuidadosamente analizando mediante difracción de rx la estructura del compuesto obtenido. Dicho estudio refleja que la fase es la buscada, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $\delta = 0.2$.

La muestra se elaboró con forma cilíndrica, de dimensiones de 12 mm de diámetro por 9.12 mm de altura. La densidad obtenida es de 4.33 g/cm^3 , o sea un 69 % de la densidad calculada a partir de la estructura cristalográfica ideal (WU 1993).

Los análisis por microscopía electrónica, cuyos resultados se presentan en la figura 4.9, muestran un tamaño y forma de grano mucho más homogéneo que en la primera muestra, variando su tamaño entre 0.5 y 1 μm . No se observa en la muestra M2 la variación en la forma de los granos que presentaba la primera muestra, encontrándose que la mayoría tiene una forma “esférica”. De todas formas la porosidad es alta lo que se refleja además en un bajo valor de densidad.

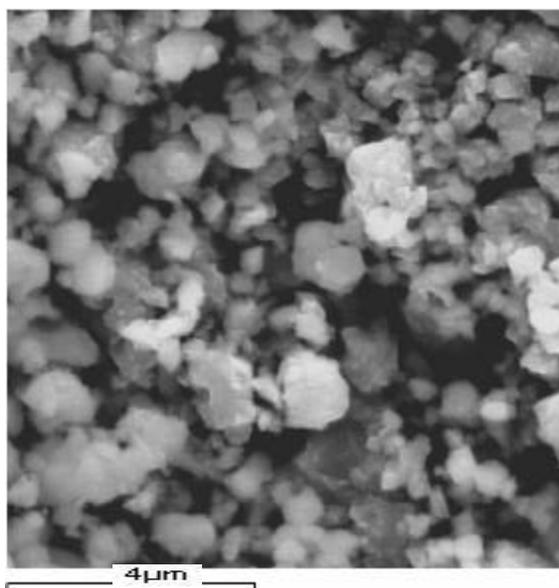


FIGURA 4.9 - Microscopía electrónica de barrido de la muestra M2, con aumento de 10.000X.

La muestra M2, fue sometida a medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética en función de la temperatura, y de caracterización ultrasónica. Luego de las primeras medidas ultrasónicas la muestra se fracturó, durante el proceso de acoplamiento. Posiblemente esto fue debido a defectos en la muestra generados durante su elaboración. Esto es común al fabricar muestras policristalinas grandes, donde la etapa de prensado puede llevar a este tipo de problemas los que no se pueden detectar de antemano. Por este motivo, no pudieron repetirse las medidas con transductores de corte X, ni se pudieron realizar con medidas con transductores de corte Y.

Capítulo 5 Resultados y discusión

5.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS – MUESTRA M1

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en la caracterización ultrasónica de la muestra de YBCO-123 (M1). A efectos de completar la caracterización de la muestra y determinar la temperatura de la transición superconductor se realizaron medidas de resistencia eléctrica y momento magnético, en función de la temperatura.

5.2 CARACTERIZACIÓN ULTRASÓNICA – M1

Las medidas ultrasónicas fueron realizadas en el Laboratorio de Acústica Ultrasonora (LAU) / FC/ UDELAR.

Se realizaron medidas de velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas de 5 MHz longitudinales y transversales, en el rango de temperatura de 20 K a 300 K. La técnica de medida utilizada fue la de pulso eco, que se detalló en el capítulo 3.1.

Se utilizaron en todas las medidas transductores de frecuencia fundamental de 5 MHz, corte X e Y, con los que la cantidad y calidad de los ecos obtenidos en las sucesivas reflexiones en las caras de la muestra fue adecuado para obtener los valores de velocidad y atenuación. Se obtuvieron resultados similares para ambos modos de onda, en cuanto a la forma general de las curvas. A mayores frecuencias aumentan los efectos de scattering por granos y poros, por lo que la atenuación aumenta considerablemente, y no fue posible obtener una señal adecuada para su procesamiento.

En la Figura 5.1 se muestra un ecograma obtenido con un transductor de 5 MHz corte X, a temperatura ambiente. Dicho ecograma es utilizado para realizar la superposición de ecos a efectos de determinar el tiempo inicial de tránsito, y luego la velocidad inicial del ultrasonido en la muestra según el procedimiento que se detalla en la descripción experimental (3.1 y 4.1). Como se puede observar en dicha figura, se obtuvieron a temperatura ambiente tres ecos de una amplitud razonable al trabajar a 5 MHz. Con este resultado estamos en el límite de lo que se requiere para el

tratamiento utilizado teniendo una señal con una relación señal ruido aceptable, y un número de ecos adecuado ya que se considera que se deben tener por lo menos tres ecos bien identificados.

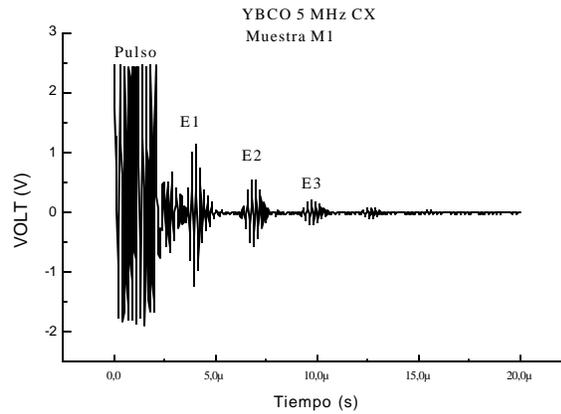


FIGURA 5.1: Ecograma para una frecuencia de 5 MHz en la muestra 1 obtenido a temperatura ambiente

En la Figura 5.2 se muestra la señal de video correspondiente al ecograma de la figura anterior. Esta señal representa la envolvente de los ecos y es utilizada para obtener el valor de la atenuación de la onda ultrasónica en el medio.

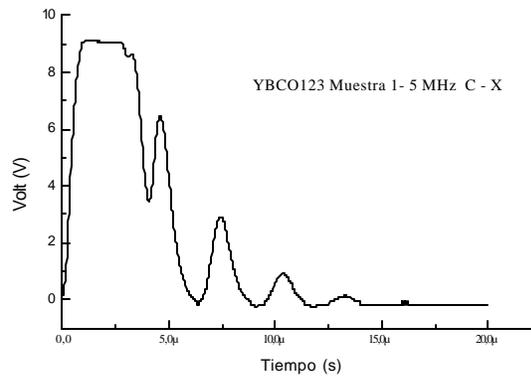


FIGURA 5.2: Señal de video para una frecuencia de 5 MHz en la muestra 1, obtenido a temperatura ambiente

Las medidas fueron realizadas variando la temperatura a una tasa de 0.5 K/minuto, variación mínima que permite el equipo utilizado, tanto enfriando como

calentando la muestra, obteniendo de esa forma el ciclo completo entre 20 K y 300 K, partiendo de temperatura ambiente.

Como se explicó en el procedimiento experimental, el cálculo de la velocidad en función de la temperatura se realiza mediante la medida de las variaciones en el tiempo de tránsito, y la altura de la muestra tomada a temperatura ambiente. El coeficiente de expansión térmica del YBCO-123 es de $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a temperatura ambiente, no presentando anomalías en la temperatura de transición SC (BAYOT 1987). Por lo tanto los cambios en la altura de la muestra ($20 \times 10^{-6} \text{ K}$ a 300 K, y disminuye rápidamente al enfriar la muestra) son pequeños comparados con los cambios medidos en la velocidad ($1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$). Por lo tanto, no se toman en cuenta correcciones en el cálculo de la velocidad, debidas a la expansión térmica. Podrían realizarse correcciones en la velocidad solo si se conociera el coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura, en el rango de temperaturas investigado.

5.3 CONSTANTES ELÁSTICAS – MUESTRA M1

Se calcularon las constantes elásticas a temperatura ambiente, partir de las medidas de velocidad longitudinal y transversal asumiendo el material isotropo, y utilizando las ecuaciones descritas en el capítulo 2. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1 junto con los valores calculados por LEE (TING 1993) para una muestra del mismo compuesto sin poros, y valores encontrados en la bibliografía en compuesto con densidad del mismo orden que la muestra M1.

Las velocidades longitudinal y transversal, medidas a temperatura ambiente en la muestra M1 tienen un valor de 4080 m/s y 2420 m/s respectivamente. Los valores calculados de los módulos elásticos a temperatura ambiente se presentan en la Tabla 1, en comparación con los valores, y de los encontrados por IVANOV (1991) en una muestra similar a la estudiada en este trabajo.

	Densidad (kg/cm ³)	C11 (Gpa)	$\lambda=C12$ (Gpa)	B (Gpa)	G= μ (Gpa)	v	E (Gpa)
Muestra M1	4040	67	20	36	24	0.23	58
IVANOV (1991)	4400	54.2	14.2	27.5	20	0.26	50.4
Valor teórico (TING 1993)	6300	168.1	50.0	89.4	59.0	0.23	145.1

TABLA 1 – Densidad y módulos elásticos de la muestra de YBCO123 (M1), a temperatura ambiente, de muestra de compuesto similar (IVANOV 1991) y valores teóricos para muestra sin porosidad (LEE citado por TING 1993).

Se puede observar que los valores obtenidos para los módulos elásticos, si bien difieren de los calculados a partir de la estructura ideal del compuesto estudiado (WU 1993), son del mismo orden que los encontrados en la literatura para muestras de densidad similar (IVANOV 1991).

5.5 Resultados obtenidos en la corrida de enfriamiento

En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos al trabajar con ondas longitudinales de frecuencia 5 MHz, enfriando la muestra hasta 25 K a partir de 310 K. El comportamiento general puede dividirse en dos zonas diferentes separadas por una temperatura de 200 K. A altas temperaturas se observa un pico pronunciado en la atenuación ubicado en 265 K que va acompañado de un cambio en la concavidad de la velocidad asociada. Ambos resultados presentan la forma esperada para una relajación, detallada en la sección 2.2.3. A bajas temperaturas la atenuación presenta un pico menos pronunciado que el de altas temperaturas y de apariencia asimétrica, ubicado a una temperatura cercana a la de transición SC que se determinó en 90 K, resultados que se presentan más adelante. A una temperatura algo menor se puede distinguir otro máximo en la atenuación, acompañado de un comportamiento

anómalo en la velocidad, la que presenta un máximo luego del cual continúa disminuyendo.

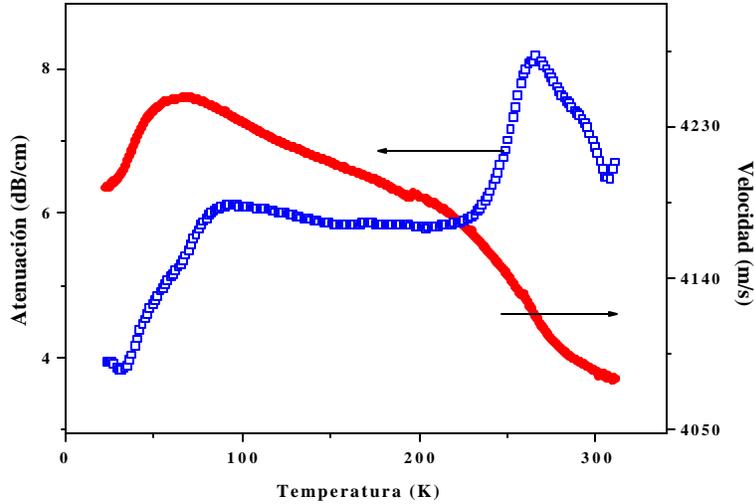


FIGURA 5.3 – Velocidad y atenuación ultrasónica en YBCO-123 para ondas longitudinales de frecuencia 5 MHz obtenidos en la corrida de enfriamiento de la muestra 1.

5.6 Resultados obtenidos en la corrida de calentamiento

Al calentar la muestra los resultados presentan un comportamiento diferente al obtenido al enfriarla. Como se muestra en la Figura 5.4, al calentar la muestra, se percibe más claramente la existencia de una estructura de picos en la atenuación, a bajas temperaturas. La velocidad, que al enfriar aumentaba monótonamente hasta un valor de 50 K al disminuir la temperatura (donde presenta un máximo), en este caso presenta un comportamiento más complejo.

Al calentar la muestra, la velocidad disminuye desde 20 K hasta 150 K donde se obtiene un mínimo, presentando cambios en la pendiente en la región de la transición SC. Luego la velocidad aumenta hasta alcanzar un valor máximo en 200 K, desde donde disminuye hasta temperatura ambiente. Se observa la existencia entonces de un máximo en la velocidad, que al enfriar se encuentra ubicado en 70 K, y al calentar en 200 K. En la región de altas temperaturas el comportamiento es similar al obtenido al enfriar la muestra, que fue detallado anteriormente.

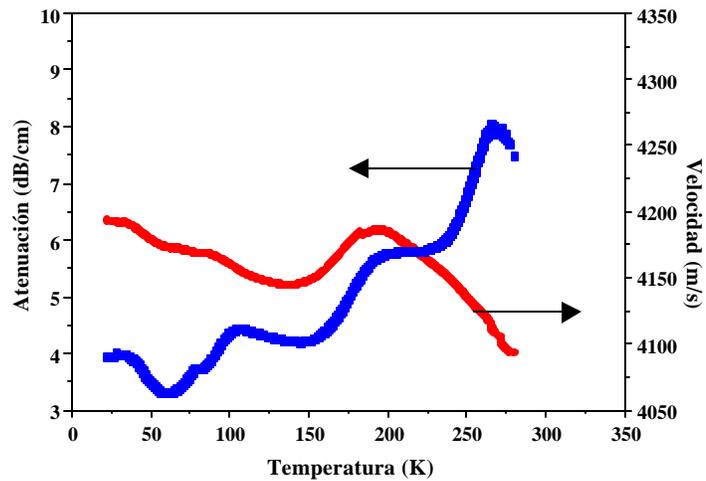


FIGURA 5.4 - Velocidad y atenuación ultrasónica en YBCO-123 para ondas longitudinales de frecuencia 5 MHz al calentar la muestra.

5.7 CICLO COMPLETO ENFRIAMIENTO-CALENTAMIENTO

Comportamiento general

En las figuras 5.5 y 5.6, se muestra el ciclo completo de los resultados obtenidos, al enfriar y calentar de la muestra, para ondas longitudinales y transversales respectivamente. El comportamiento en la región de altas temperaturas, no presenta histéresis ni en la velocidad ni en la atenuación. Se observa la presencia de un pico bien definido en la atenuación, acompañado de un cambio en la concavidad de la velocidad asociada, de la forma esperada para una relajación.

En la región de bajas temperaturas, se observa la existencia de un marcado ciclo de histéresis en la velocidad y en la atenuación, ubicado entre 20 K y 200 K. Este efecto se observa para ambos modos de onda. Este ciclo de histéresis, es similar al que se observa en materiales con memoria de forma, como los martensíticos (PEREZ 1998, SZENTE 1988, FUKUHARA 2002). Estos se caracterizan por curvas de velocidad y atenuación que presentan un ciclo de histéresis al variar la temperatura de la muestra. Los mecanismos asociados a éste comportamiento observado en nuestras medidas, se discuten en detalle más adelante, en este capítulo.

El comportamiento general es similar al trabajar con ondas longitudinales y transversales, si bien el pico de bajas temperaturas en la atenuación es más pronunciado para ondas transversales. Como se observa en las figuras antes mencionadas (5.5 y 5.6), para ondas longitudinales se encuentra un leve aumento de la atenuación hacia temperaturas más bajas, luego de una meseta. El cambio máximo en la atenuación para ondas longitudinales, es de aproximadamente 13 %. Mientras tanto, para ondas transversales el pico está bien definido, siendo la variación en la atenuación de 40 %.

La atenuación para ondas longitudinales, presenta un pico ancho y asimétrico, a una temperatura cercana a la de transición superconductor, seguido de un cambio en la misma a una temperatura menor que está indicando la presencia de un segundo pico. En las medidas realizadas con ondas transversales, se encuentra también un “pico” asimétrico a bajas temperaturas, y la existencia de un cambio en la atenuación hacia temperaturas más altas, que revela la existencia de otro pico. No se distingue tan claramente la presencia de un pico hacia temperaturas menores a la de transición superconductor al calentar la muestra, el que aparece más insinuado al enfriarla. Como se discute mas adelante, este pico es de esperar que se observe a temperaturas menores a T_c al enfriar la muestra, pero a temperaturas más altas al calentarla.

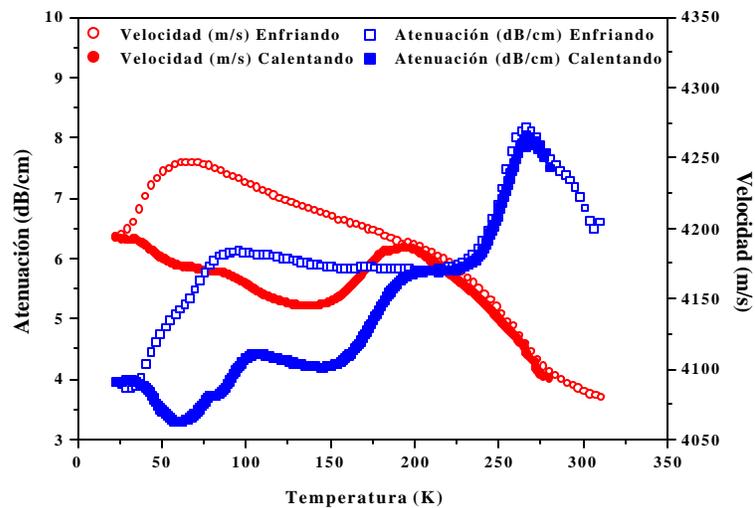


FIGURA 5.5 – Velocidad y Atenuación de ondas ultrasónicas de 5MHz longitudinales en un ciclo completo de enfriamiento y calentamiento de la muestra (M1).

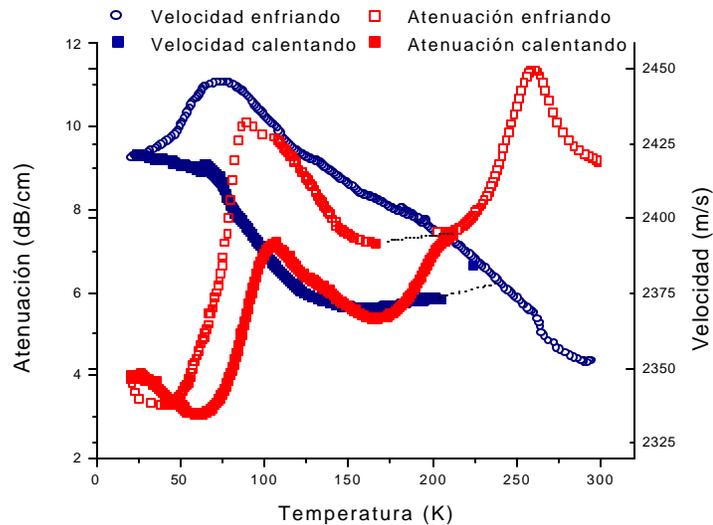


FIGURA 5.6- Velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas de 5 MHz transversales en un ciclo completo de enfriamiento y calentamiento de la muestra (M1).

La forma de las curvas de velocidad es diferente al enfriar que al calentar la muestra, presentando al enfriar la muestra un máximo a una temperatura aproximada de 60 K. Este máximo no aparece al calentar la misma encontrándose (mas o menos a la misma temperatura) un cambio en la concavidad de la curva obtenida para la velocidad.

Las medidas de atenuación para ambos modos de onda indican una componente importante de atenuación, atribuida al *scattering* por granos y poros de la muestra. En todas las medidas realizadas, la atenuación a la temperatura más baja medida (20 K) presenta un valor significativo (3 dB/cm). Como el *scattering* es asociado a las propiedades granulares de la muestra, no es de esperar que cambie con la temperatura, por lo que se tiene un fondo de atenuación constante, presente en todo el rango de temperaturas. Como el interés de este análisis es estudiar la existencia de picos en la atenuación y las alteraciones en la velocidad, no es importante descontar esta componente constante.

Dado que no es posible determinar sin ambigüedad la temperatura de transición superconductora a partir de medidas elásticas, a efectos de caracterizar completamente la muestra, se realizaron medidas de resistividad eléctrica y susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Estos resultados se presentan a continuación, y son útiles además para entender el comportamiento general de la muestra, relacionando medidas obtenidas por diferentes métodos, y que son por lo tanto complementarias.

5.7 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA – Muestra M1

Se realizaron medidas de resistencia eléctrica en el intervalo de temperatura comprendido entre 45 K y 300 K. Las mismas fueron realizadas en el IF/UFSCAR (Sao Carlos, Brasil). Para esto se utilizó el método de las cuatro terminales, descrito en el capítulo 3. Como se comentó en el capítulo 3.2, el valor obtenido con éste método de medida, representa la resistividad de la muestra a menos de una constante multiplicativa que dependerá de las dimensiones de la misma y de los puntos de implantación de los electrodos. Como el objetivo de estas medidas es determinar la temperatura y características de la transición superconductora, el valor obtenido brinda la información necesaria. Al ser este valor proporcional a la resistividad, sigue el mismo comportamiento y debe anularse luego de la transición. Por las razones expuestas, se expresa la resistividad en unidades arbitrarias a lo largo de todo el trabajo. Dado que no fue posible relevar el intervalo de temperatura comprendido entre 120 K y 220 K, se realizó una interpolación lineal de las medidas obtenidas, ya que como se comentó en el capítulo 2.1, es de esperar dicho comportamiento.

Los resultados obtenidos muestran una transición relativamente ancha comparada con datos de la literatura (POOLE 1995, entre otros), como se observa en la figura 5.7. Al trabajar con muestras policristalinas, y como en este caso de gran tamaño es de esperar encontrar transiciones más anchas que en materiales puros, como ya fue discutido en el capítulo 2.1 de esta tesis. Sin embargo estos resultados

muestran una transición aún más ancha que lo usual, y un comportamiento atípico a temperaturas menores a T_c , que es discutido más adelante. Como se observa en la microscopía electrónica, la muestra presenta sus granos de tamaño y forma muy inhomogéneos, y la porosidad en la misma es alta. Entonces es posible que la temperatura de la muestra no sea homogénea y por lo tanto que no toda la muestra alcance simultáneamente el estado superconductor a una única T_c , observándose una transición ancha. Además, dadas las características de la muestra mencionadas anteriormente, el contenido de oxígeno puede no ser homogéneo en la misma, lo que como se comentó en el capítulo 2.1, produce variaciones en la temperatura de transición en diferentes regiones de la muestra.

Como se comentó en el capítulo 2, existen diversos criterios aceptados en la literatura para definir la temperatura de transición SC. Tomando como criterio el llamado punto de *onset*, donde la resistencia comienza a disminuir bruscamente cambiando el valor de la pendiente, se determinó T_c en 91 K. Si bien puede considerarse el proceso de transición gradual, se eligió este criterio ya que en esta temperatura comienza la transición del material al estado superconductor.

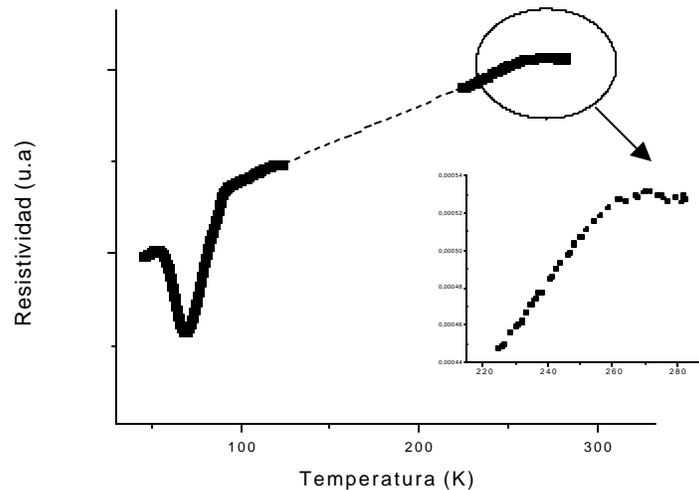


FIGURA 5.7- Resistencia eléctrica de muestra de YBCO -123 medida por el método de las cuatro terminales entre 50 K y 320 K enfriando la muestra. El inset muestra en detalle la región 225 K - 290 K.

En la figura 5.7 se presentan los resultados obtenidos para la resistencia en función de la temperatura. A altas temperaturas se observa un cambio en el comportamiento de la resistividad a partir de 270 K, resultado que se muestra en detalle en la Figura 4.8 (b), a partir de donde la misma, sigue un comportamiento lineal al disminuir la temperatura hasta 91 K. En esta temperatura se observa claramente un cambio en la pendiente, luego de la cual la resistencia comienza a caer mas bruscamente, tomándose este punto como el comienzo de la transición superconductor. Sin embargo los resultados muestran un comportamiento inesperado a bajas temperaturas ya que luego de 75 K, la resistencia comienza a aumentar nuevamente al disminuir la temperatura. Luego se presenta una recuperación del decaimiento de la resistencia desde 60 K. Las medidas en ésta región fueron repetidas, observándose siempre el mismo comportamiento. Medidas de resistencia a temperaturas más bajas no pudieron realizarse debido a limitaciones del equipo. Este comportamiento es asociado a las características granulares, ya mencionadas de la muestra. Éstas características, asociadas al gran tamaño de la muestra, pueden favorecer una distribución de propiedades físicas amplia en el interior de la misma, donde no todos los granos sean superconductores, debido a una oxigenación inadecuada. En estos caso, pueden formarse incluso granos con propiedades aislantes y no superconductoras, con un comportamiento paramagnético por debajo de cierta temperatura. Esto explica las características de la resistividad a bajas temperaturas.

Un comportamiento similar en la resistencia, no ha sido encontrado en la bibliografía consultada. Sin embargo, en muestras policristalinas de YBCO se han reportado medidas de resistividad en función de la temperatura, cuyas curvas presentan “oscilaciones” (CAI 1987). Esto solo ha sido observado en medidas en presencia de campo magnético aplicado, y ocurren previamente (a temperaturas más altas) a la transición superconductor. Esto es atribuido en dichas muestras, a la existencia de superconductividad granular, existiendo regiones con diferente temperatura de transición superconductor que llevan a dicho comportamiento en la resistividad.

En nuestras muestras, la situación sería diferente y que el comportamiento mencionado surgiría debido a que no todas los granos de la muestra presentan características superconductoras.

5.8 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA – M1

Dadas las anomalías encontradas en las medidas eléctricas y a efectos de completar a la caracterización se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en la muestra.

Las mismas se realizaron en el IFGW-Unicamp (Sao Paulo, Brasil) utilizando para ello un magnetómetro Squid. Por las características del equipo, no fue posible medir la muestra del tamaño original, por lo que se cortó un trozo de la misma. Como las medidas son de carácter magnético, no se requieren cuidados especiales en a las características de sus caras, como para las medidas de ultrasonido. En caso de presentar una forma irregular, como el trozo de la muestra cortado a estos efectos, se realizan las medidas con el eje mayor paralelo al campo magnético aplicado, a efectos de evitar efectos de desmagnetización.

En la Figura 5.8, se presenta el momento magnético de la muestra medido al enfriar la misma entre 60 K y 100 K. Se observa que su valor se mantiene nulo hasta una temperatura de 90 K, donde comienza la transición superconductor. La magnetización comienza luego a disminuir a una menor temperatura, con un valor de pendiente constante hasta una temperatura de 68 K, donde continua decreciendo pero cambia el valor de la pendiente. Comparando esta curva con la de resistencia eléctrica, se encuentra que la temperatura en la cual se produce el segundo cambio en la pendiente coincide con aquella en la cual la resistencia comienza a aumentar nuevamente.

El cambio de pendiente en la magnetización coincide, como ya se comentó, con anomalías en la resistividad eléctrica y con el comienzo de una transición de tipo martensítica, comportamiento que es discutido en detalle más adelante. Las anomalías en r y M , podrían estar entonces vinculadas a dicha transición.

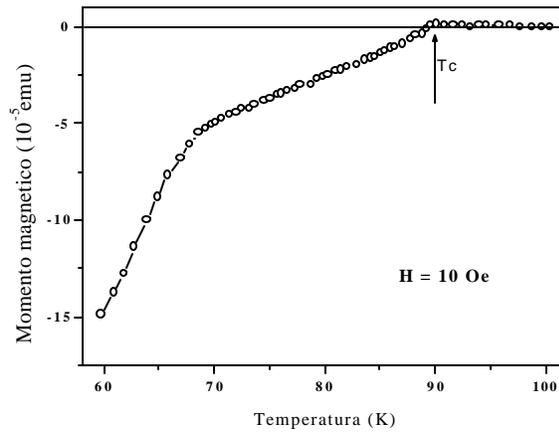


FIGURA 5.8 - Curva de momento magnético en función de la temperatura obtenida con un Squid en muestra de YBCO-123.

Medidas de susceptibilidad, realizadas en muestras con granos alineados según una dirección preferencial, al medir con un campo magnético aplicado perpendicular al eje c (LEE 1990, según POOLE 1995), presentan características similares a las mencionadas, en relación al cambio de pendiente observado en 68 K. Esta podría ser una explicación a los resultados obtenidos en las medidas magnéticas. Como ya se comentó, la muestra fue cortada para realizar las medidas de caracterización magnética, por lo que no se tiene información acerca de la relación entre la dirección del campo aplicado en las medidas de momento magnético, y las caras de la muestra.

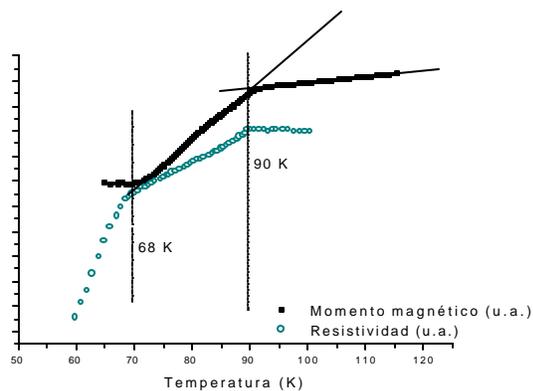


FIGURA 5.9 - Comparación de las curvas de resistividad y momento magnético en la región cercana a la transición superconductora

Temperatura de transición

Como se comentó anteriormente, existen varios criterios para determinar la temperatura de transición a través de medidas de resistencia eléctrica. Algo similar ocurre al caracterizar la muestra por medidas magnéticas de susceptibilidad o magnetización. Basándose en estas consideraciones y en los resultados obtenidos, mostrados en la figura 5.9, se determina el comienzo de la transición en 90 K a través de medidas magnéticas, y en 91 a través del onset dado por la curva de resistividad. Si consideramos un material muy puro e ideal, ambas medidas deben llevar al mismo valor de T_c . Sin embargo experimentalmente se encuentra que los resultados difieren levemente. Aún cuando la transición es muy estrecha, el *onset* de la curva de resistividad se encuentra a una temperatura levemente mayor al comienzo de la transición medida ya sea por magnetización o susceptibilidad (POOLE,1995). Se debe tener en cuenta además, que las medidas se realizaron en equipos diferentes y puede existir una pequeña diferencia debido a los sensores de cada instrumento.

5.9 REGIÓN DE ALTAS TEMPERATURAS

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento obtenido para la atenuación y la velocidad en la región de altas temperaturas es el típico de una relajación o una resonancia sobreamortiguada. En esta región no se observa histéresis en la velocidad ni en la atenuación. La resistividad presenta un cambio en la pendiente a partir de 260 K al disminuir la temperatura, desde donde comienza a descender en forma lineal como se observa en la Figura 5.10.

El pico en la atenuación que observamos a altas temperaturas, ha sido reportado por varios autores (XU 1988, BHATTACHAYRA 1988, TOULOUSE 1988, LAEGREID 1988), así como también anomalías en la velocidad en dicha región.

Los resultados muestran que al disminuir la temperatura, la velocidad crece suavemente, con un cambio en su concavidad, el cual se ubica en un intervalo de temperatura centrado en el pico de la atenuación.

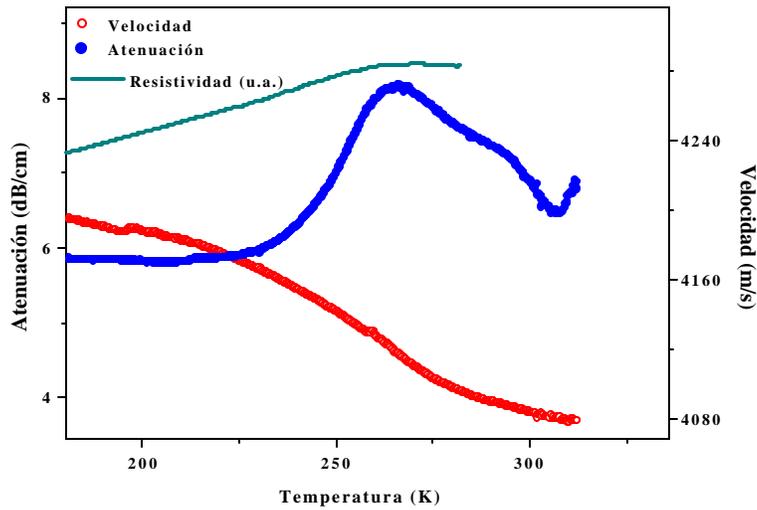


FIGURA 5.10 - Curvas de velocidad, atenuación y resistencia en función de la temperatura para muestra de YBCO – 123 M1-A al disminuir la temperatura.

Este comportamiento, podría estar asociado a ciertos procesos de relajación térmica, como se explica a continuación. Los resultados obtenidos permiten apreciar la similitud con las curvas para relajación por efectos termoelásticos, expuestos en el capítulo 2, donde el pico en la atenuación es acompañado por un cambio en la concavidad de la velocidad. Si se comparan los obtenidos por otros autores se encuentra una alta dispersión en la posición de la temperatura del pico, si bien es mencionado un corrimiento de dicha temperatura con la frecuencia (LAEGREID 1988). O sea que el proceso responsable se presentaría como térmicamente activado. Esto contribuye a pensar que dichas anomalías están asociadas un mecanismo de relajación, descartándose en principio, la relación con resonancia (debido por ejemplo a dislocaciones).

El corrimiento del pico con la frecuencia estaría de acuerdo con la existencia de un tiempo de relajación del tipo $t = t_o \exp(E/kT)$. Como se detalló en el desarrollo teórico (sección 2.2.5), esto lleva a una relación lineal entre el inverso de la temperatura y el logaritmo de ωt (ec. 2.39). Si dicha expresión es evaluada en la posición del pico de la atenuación, donde $\omega t = 1$, se obtiene una relación entre la frecuencia y la temperatura del pico en la forma $\ln(\omega t_o) + (E/k)(1/T_p) = 0$.

No se encuentra en la bibliografía consultada, una espectroscopía en frecuencia, realizada para varios valores de la misma y sobre la misma muestra. Como ya se comentó, en este trabajo solo se pudieron realizar medidas a 5 MHz. Para estudiar más en detalle esta hipótesis de la existencia de un mecanismo de relajación, se obtuvieron de la bibliografía valores de la temperatura del pico, para el mismo compuesto, para frecuencias en el rango entre kHz y MHz (HUANG 1994, XU 1988, LAEGREID 1988). Comparando los valores encontrados en los kHz, con los de MHz, el comportamiento general muestra un corrimiento en frecuencias de la temperatura del pico en la atenuación.

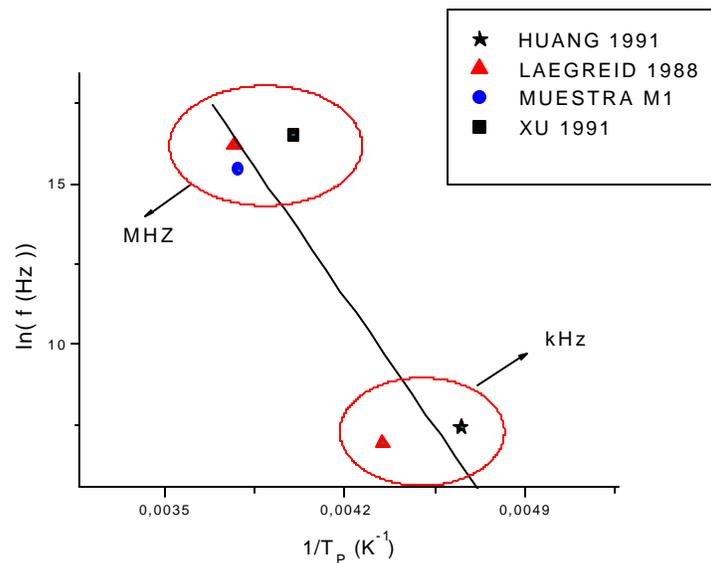


FIGURA 5.11 - Logaritmo de la frecuencia en función del inverso de la temperatura del pico en la atenuación.

Entonces suponiendo un único tiempo de Debye, de la forma ya mencionada, se realizó un ajuste de los resultados graficando el logaritmo de la frecuencia en función del inverso de la temperatura del pico en la atenuación, como se muestra en la Figura 5.11. Mediante un ajuste lineal de dichas variables, se obtiene E/k como pendiente y $\ln(\tau_0 2\pi)^{-1}$ como término independiente. De esta forma, se obtuvo un valor aproximado de 0.95 meV para la energía de activación y de $3e-26$ s para τ_0 .

Ajustando las curvas para la atenuación y velocidad, a partir de las ecuaciones para el decremento logarítmico y el defecto de módulo, definidas anteriormente (ec.2.34-35), con los parámetros obtenidos a partir del gráfico de Arrhenius se obtienen los resultados que se presentan en la figura 2.12.

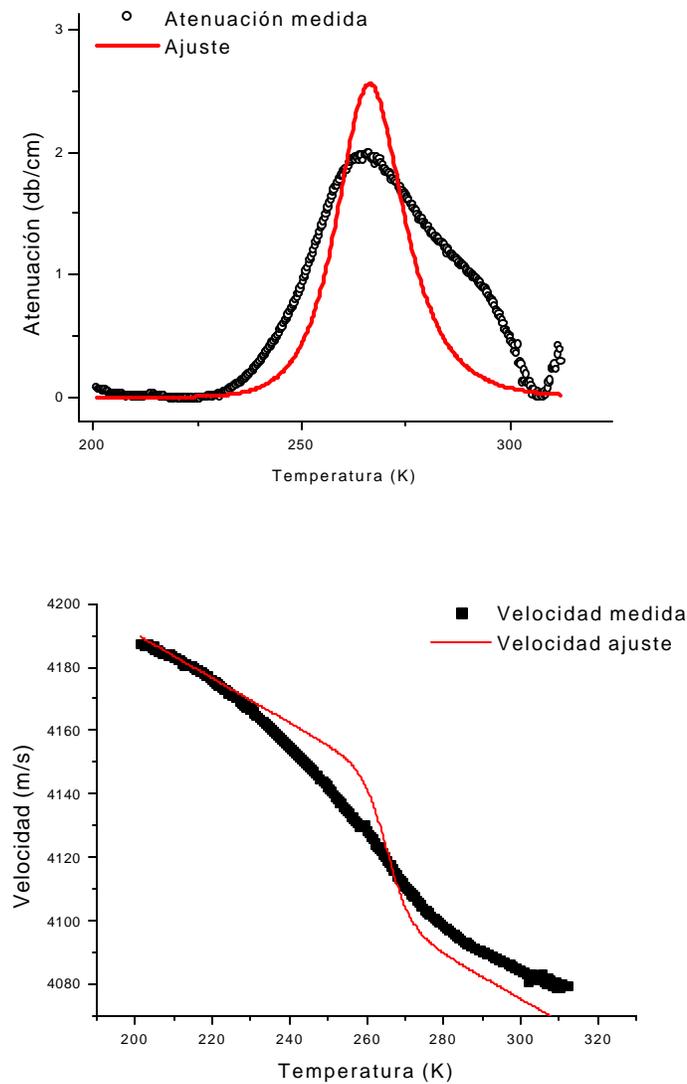


FIGURA 2.12 – Ajuste de (a) velocidad y atenuación entre 200 K y 300 K con modelo de relajación de Arrhenius.

Se puede observar que el ajuste con este modelo resultó relativamente bueno, teniendo en cuenta los comentarios realizados sobre la alta dispersión de los valores

utilizados. Por lo tanto no es de esperar un ajuste perfecto, ni en la velocidad ni en la atenuación, suponiendo como modelo una relajación simple, ya que el mecanismo puede ser más complejo. El efecto observado podría entonces no estar asociado a una relajación simple, con un único tiempo de Debye asociado o en su defecto a un tiempo de Deby con una estructura más compleja.

Los resultados encontrados, muestran lo importante que sería realizar una verdadera espectroscopía en frecuencia, para entender los mecanismos que ocurren a altas temperaturas. Este análisis reveló la gran dependencia de los resultados obtenidos en relación a la posición del pico, y la muestra utilizada. Por ello debería realizarse un estudio en la misma muestra, a diferentes frecuencias. Como se explicó anteriormente en esta tesis, debido a las limitaciones en la frecuencia del equipo utilizado, hacia las bajas frecuencias, y del alto scattering que impidió medir a valores más altos de la misma, solo se obtuvieron medidas a 5 MHz. Para solucionar esta limitación, y hacer un estudio completo en frecuencia debería implementarse en nuestro laboratorio un sistema que permita medir con oscilaciones de baja frecuencia. Una técnica alternativa a la aplicación de oscilaciones o vibraciones mecánicas de baja frecuencia, son las técnicas fotoacústicas (NAVARRETE 2003). Las mismas están siendo aplicadas al estudio cerámicas magnéticas, en trabajos conjuntos con el Laboratorio de Fotofísica (UNAM), con resultados auspiciosos.

Dada la fuerte influencia de las características de la muestra en los resultados, sería importante realizar todas las medias en la misma muestra. Esto no siempre es posible, y en general el tamaño requerido para los métodos en diferentes rangos de frecuencias no coinciden. Por lo tanto, previamente a realizar un estudio en frecuencia deberían fabricarse muestras similares

5. 11 REGIÓN DE BAJAS TEMPERATURAS

5.11.1 Comportamiento de la atenuación

Como ya se mencionó, en la región de bajas temperaturas la atenuación presenta un “pico” ancho y asimétrico, centrado en una temperatura muy próxima a la temperatura de transición superconductor, como se muestra en la Figura 5.12. Este

“pico”, que se observa tanto al calentar como al enfriar la muestra, aparece corrido algunos grados (aprox.15 K) hacia temperaturas menores al enfriar la muestra, respecto a la posición que toma al calentarla. Este resultado se observa tanto al trabajar con ondas longitudinales como transversales, y es muy diferente al comportamiento del pico de altas temperaturas. Las medidas fueron repetidas encontrándose siempre dicho comportamiento general.

A pesar de la lenta variación de temperatura con que fueron realizadas las medidas (0.5 K/min en promedio), podría existir una pequeña diferencia entre la temperatura determinada por el sensor y la temperatura real de la muestra, que lleven a un corrimiento en los datos. En efecto, en materiales cerámicos, como lo es el material que se está estudiando, podría esperarse un corrimiento relativo de hasta 5 K entre los resultados obtenidos al enfriar y al calentar la muestra cuando la tasa de variación de temperatura es superior a 0.25 K/min, como se pudo constatar en trabajo independiente realizado en el laboratorio, en cerámicas ferroeléctricas. Sin embargo, de ocurrir en forma relevante alguno de estos comportamientos, deberían afectar también a las medidas en otros rangos de temperaturas y este corrimiento no se observa en el pico de altas temperaturas, como se discutió en la sección anterior

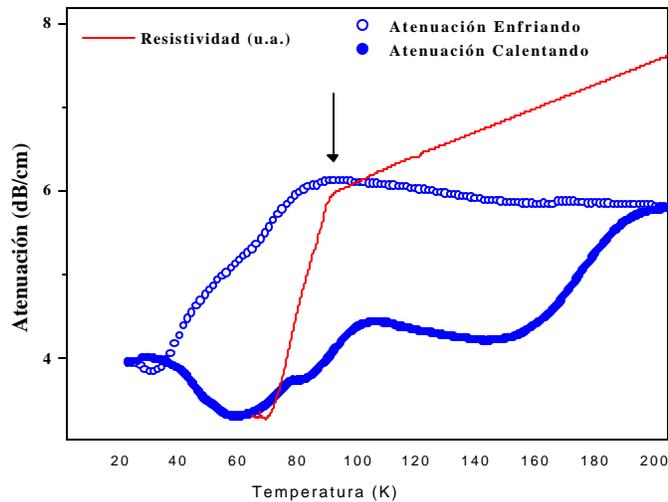


FIGURA 5.13 - Atenuación de ondas de 5MHz – x y resistencia eléctrica, en el rango 20-210K para muestra de YBCO 123- M1-A

Sin embargo, este aparente corrimiento es analizado más adelante al estudiar la existencia de una estructura de picos en la atenuación. De dicho análisis surge que existen al menos tres picos, y lo que se manifestaba como un corrimiento, corresponde a una modificación en la posición de los mismos debido a los diferentes mecanismos existentes al enfriar y al calentar la muestra. Se encuentra entonces que los picos que aparecen corridos, representan efectos diferentes.

Se puede observar también, que los picos de bajas temperaturas se encuentran superpuestos a una componente aparentemente lineal con la temperatura. Esto indicaría la existencia de otro mecanismo superpuesto al responsable del pico. Este mecanismo es asociado en algunos materiales metálicos (MORENO, 1997) y cerámicos (MIRA 2003) a la resonancia de dislocaciones.

5.11.2 Estructura de picos en la atenuación

Al observar en detalle la figura 5.13, al calentar la muestra, puede distinguirse junto con el pico de bajas temperaturas en la atenuación un segundo pico mucho menos pronunciado ubicado a una temperatura algunos grados menor a T_c . Este resultado se muestra con más detalle en la Figura 5.14, donde se observan los dos “picos” uno por encima y otro por debajo de la temperatura de transición. Además el pico central en la atenuación no está bien definido, sino que el ancho del mismo es de aproximadamente 100 K y de apariencia asimétrica. Esto último, sugiere la existencia de un tercer pico a temperaturas mayores, ya que sólo con dos picos no es posible reproducir dicha asimetría. Curvas con las características antes mencionadas, donde los picos son anchos, comúnmente enmascaran una estructura discreta de picos. Este comportamiento se distingue de forma más definida al calentar la muestra que al enfriarla. Si bien en las muestras medidas, no se observa la existencia de varios picos claramente separados al enfriar la muestra, se puede observar que la atenuación presenta luego del máximo cercano a 90 K, un cambio de concavidad en 66 K que corresponde a un segundo pico, similar al encontrado al calentar la muestra.

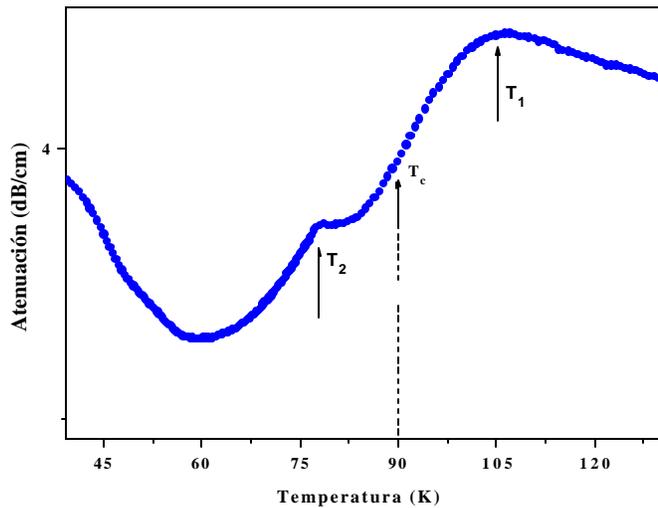


FIGURA 5.14 – Atenuación al calentar la muestra entre 40 K y 130 K.

En nuestras medidas de atenuación se observa además un mínimo situado a una temperatura de 60 K al calentar la muestra. Al enfriarla, éste mínimo es observado a temperaturas menores.

Este comportamiento en la atenuación, corresponde con el observado por algunos autores (CANELLI, 1992; XU, 1988 ; SUN, 1988; BHATTACHAYRA, 1988; CHENG, 1988), aunque existen diferencias entre los mismos, en relación a la cantidad, ubicación y posibles causas de los mismos.

Los resultados observados en la literatura, en que la atenuación presenta una estructura de picos, corresponden en general a medidas realizadas con oscilaciones de frecuencia del orden de kHz (CANELLI, 1992, CHENG, 1988). Una estructura de picos similar a la observada en esta muestra es reportada por CANELLI (1992) en muestras de similar contenido de oxígeno, para frecuencias del orden de kHz, donde se obtiene un “pico doble” cercano a la temperatura de transición. También en el rango de kHz, CHENG (1988) encuentra un pico doble similar al obtenido para la muestra M1 al calentarla. Mientras tanto, autores que trabajan con ondas longitudinales del orden de MHz, encuentran generalmente un pico ancho (SUN, 1988; XU, 1988). Entonces, si bien en los kHz se logra discriminar claramente una estructura de picos, esto no sucede en el rango de los MHz aunque como ya se

mencionó, esta estructura existe como se evidencia de los resultados obtenidos en este trabajo.

Por otra parte, medidas realizadas por BHATTACHARYA (1988 A) con ondas de frecuencia de 5 MHz, muestran un pico en la atenuación ubicado en 65 K, temperatura bastante menor a la de transición superconductora. En dicho trabajo la temperatura de transición aparece en una meseta de la atenuación, lo que parece contradictorio con lo encontrado en la literatura donde es común a los resultados de los diferentes autores, la existencia de un pico en la atenuación, muy cercano a la transición SC. Este autor, no especifica si las medidas fueron realizadas enfriando o calentando la muestra, lo que en nuestras medidas resultó ser muy relevante ya que la interpretación de los resultados es diferente. En ese mismo trabajo la atenuación presenta un pico a una temperatura entre 110 y 130 K. Este pico podría estar relacionado con el que encontramos en nuestro trabajo, a una temperatura por encima de T_c en la muestra M1 al calentarla, luego de realizada la descomposición de los picos.

En base a los resultados obtenidos y a los encontrados por los autores ya mencionados, que permiten suponer la existencia de una estructura de picos en la atenuación de altas frecuencias, se realizó una descomposición del pico de bajas temperaturas en varios picos individuales. Esto es realizado a efectos de mejorar nuestra comprensión del comportamiento observado a bajas temperaturas. Se encontró que con dos picos no es posible reconstruir la forma asimétrica obtenida en las medidas de atenuación, debido al comportamiento asimétrico a temperaturas mayores a T_c , por lo que suponemos entonces que se tienen tres picos. Como no se dispone de un modelo concreto para cada pico, se realizó la descomposición mediante picos genéricos de tipo Lorentziano. Antes de realizar la descomposición del pico en la atenuación, se restó la componente que se aproximó como lineal, a la cual se encuentran superpuestos los resultados. Al enfriar la muestra resulta bastante claro cual es la recta que debe restarse, como se muestra en la figura 5.15. Mientras tanto, al calentarla esto no es tan evidente, utilizando como criterio los límites del pico del cual se quiere determinar su estructura. La pendiente de esta componente es

similar al enfriar y al calentar la muestra, por lo que estaría vinculada al mismo mecanismo en ambos casos.

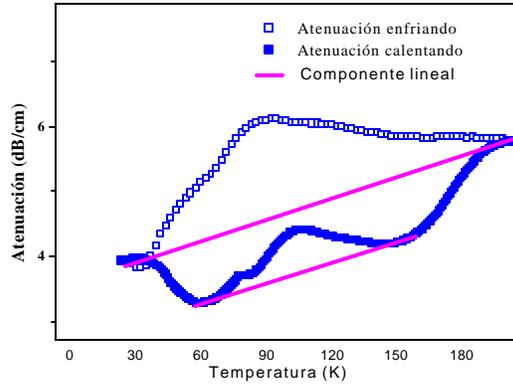


FIGURA 5.15 – Atenuación en la región de bajas temperaturas, enfriando y calentando la muestra.

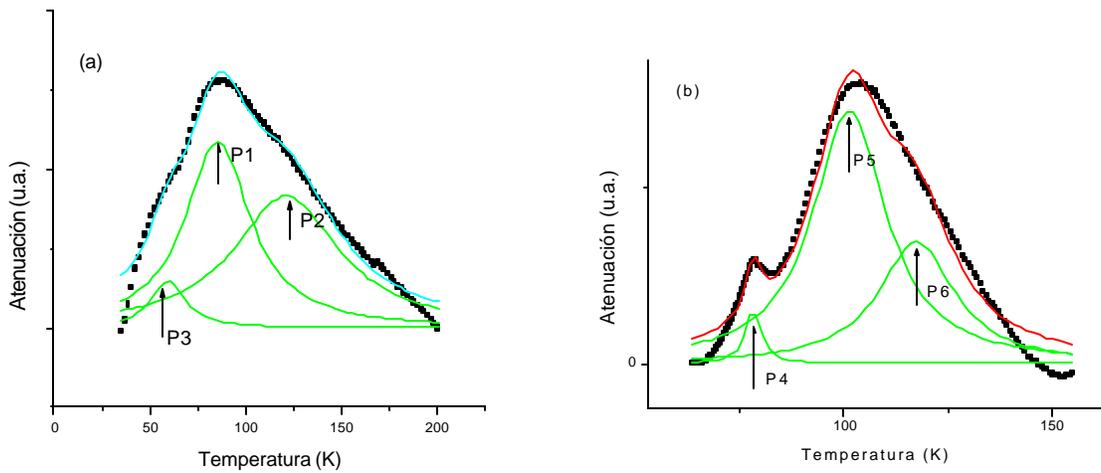


FIGURA 5.16 - Descomposición del pico de bajas temperaturas en la atenuación en tres picos en la corrida de (a) enfriamiento de la muestra, (b) calentamiento de la muestra.

Se observa en la figura 5.16, que los resultados obtenidos pueden ajustarse razonablemente con los picos propuestos. Esto nos permite suponer que existe una estructura formada por tres picos en la atenuación, que reproducen el pico ancho encontrado tanto al enfriar como al calentar la muestra. Se discute más adelante la relación entre estos picos, y las diferentes anomalías encontradas en las medidas realizadas.

5.11.3 Histéresis en la atenuación

Los resultados obtenidos, muestran la existencia de un marcado ciclo de histéresis en la atenuación, en el mismo rango de temperatura que el observado en la velocidad. La forma de la curva para el ciclo completo en temperatura, es característica de un ciclo de histéresis, donde la atenuación al calentar la muestra desvía su comportamiento respecto al presentado al enfriarla, recuperándose nuevamente, a una temperatura de 200 K.

Los trabajos en la literatura, para el rango de los MHz, muestran resultados solamente para el enfriamiento o calentamiento de las muestras y no en el ciclo completo, o no explicitan en que forma fueron obtenidas las medidas.

La diferencia en las curvas de atenuación al enfriar y calentar en medidas en el rango de kHz, es estudiada experimentalmente por CANELLI (1992). Estudiando la atenuación en función del ciclo de variación de temperatura, dicho autor encuentra comportamientos diferentes e incluso variaciones en la cantidad de picos, dependiendo de la forma de realizar el ciclo. Este autor encuentra que si la muestra es enfriada hasta una temperatura mayor que un valor crítico, la curva de atenuación no se modifica al calentar, mientras que si se enfría hasta una temperatura menor que dicho valor, la curva de atenuación cambia su comportamiento al calentar la muestra. Este comportamiento es similar al observado en las transiciones martensíticas, en las cuales las magnitudes presentan histéresis, solamente si se enfría la muestra por debajo de cierta temperatura. En la figura 5.17(a), se muestran las curvas de velocidad y atenuación al calentar la muestra, obtenidas por Canelli, para diferentes contenidos de oxígeno, donde se puede ver como las mismas se modifican, apareciendo diferentes picos en cada caso. En particular, se observa como para un contenido de oxígeno para el cual la muestra es superconductora, se obtiene un pico en la atenuación en la temperatura de transición SC, el cual no se encuentra para menores contenidos de oxígeno, donde el material ya no presenta superconductividad.

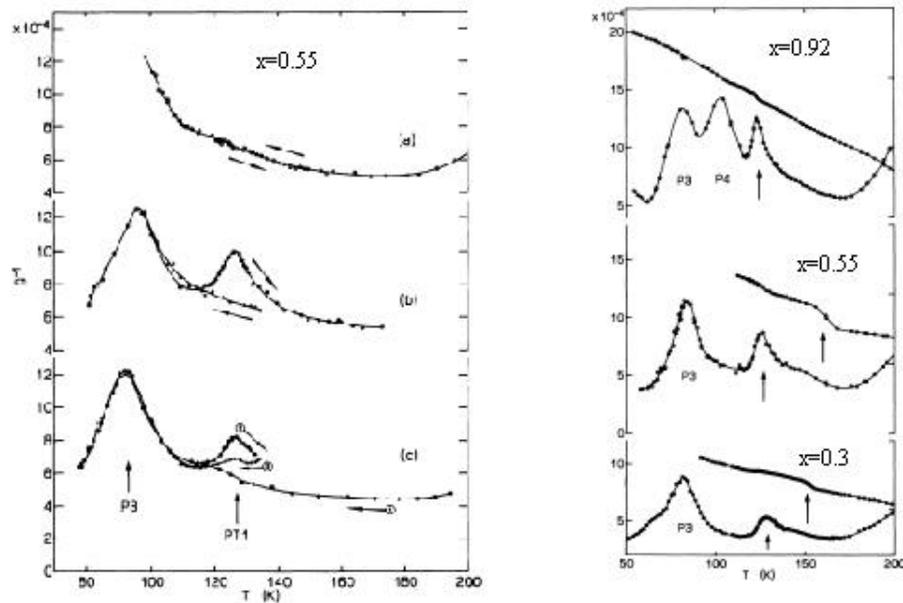


FIGURA 5.17 – (a) Energía de disipación elástica Q^{-1} (atenuación) para muestras de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, con diferentes valores de x . Curvas medidas calentando la muestra. (b) Dependencia de los picos en la atenuación, del ciclo térmico realizado: (a) ciclos desde temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a 100 K, (b) enfriamiento de la muestra por debajo de 80 K y calentamiento de la misma, (c) calentamiento desde temperatura ambiente hasta temperaturas menores a 80 K, calentamiento por encima de PT1, y posterior enfriamiento. (CANELLI 1992)

Al variar la forma de realizar el ciclo, las curvas de atenuación son diferentes, como se muestra en la figura 5.17 (b). Si bien no observa histéresis significativa en el pico de temperaturas más bajas, el segundo pico que aparece al enfriar no siempre se encuentra al calentarla.

En el mismo sentido, también en el rango de los kHz, Mamsurova estudia experimentalmente la atenuación en un ciclo de variación de temperatura (MAMSUROVA 1990). Si bien el autor no menciona la existencia de histéresis en dicha magnitud, se puede observar en la figura 5.30, que se presenta más adelante, que si bien es pequeña, la misma existe.

5.12 Discusión de resultados y mecanismos

El análisis de los resultados y mecanismos involucrados se realiza dividiendo la región de estudio en las dos zonas ya comentadas, separadas por la temperatura de 200 K.

5.12.1 Histéresis en la velocidad y en la atenuación

En la Figura 5.18 se muestra un detalle de las curvas obtenidas en un ciclo completo de calentamiento-enfriamiento de la muestra, en la región de bajas temperaturas. La temperatura de transición se encuentra en el centro del ciclo de histéresis.

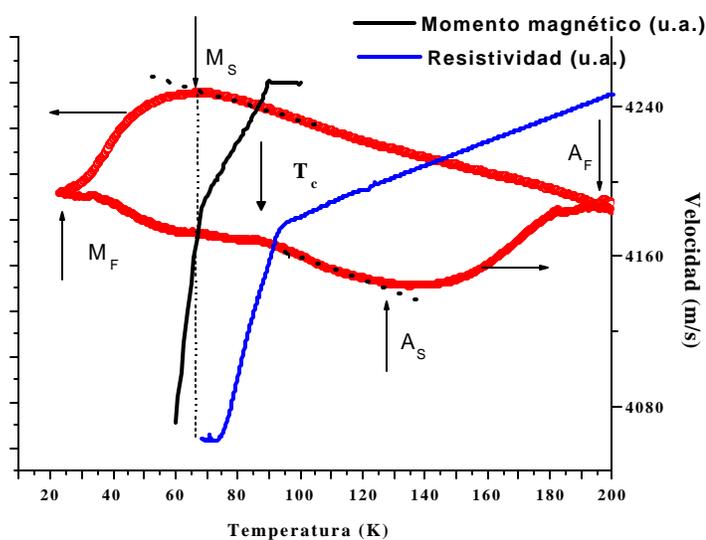


FIGURA 5.18– Ciclo de histéresis de la velocidad entre 20 K y 200 K y resistividad eléctrica de la muestra M1.

Este comportamiento que observamos, con histéresis en la velocidad y en la atenuación, es similar al presentado los materiales en transiciones de tipo martensíticas (FUJITA 1998, PEREZ 1998, SZENTE 1988, FUKUHARA 2002). Las transiciones martensíticas son encontradas en algunos metales y aleaciones (FUJITA 1998). En particular en el YBCO-123, CANELLI (1992) menciona la posible relación de las anomalías en la velocidad y atenuación ultrasónica con la

existencia de una transformación de fase de tipo martensítica. En este contexto, la transformación de fase martensítica tiene comienzo a una temperatura M_S finalizando en M_F al enfriar, y al calentar la muestra la transformación a la fase tiene lugar entre A_S y A_M . Se tomó como comienzo de la transición la temperatura en la cual la velocidad comienza a cambiar su comportamiento. Es interesante destacar que el comienzo de esta transformación coincide con el cambio de pendiente en el momento magnético, y con el comienzo de las anomalías en la curva de resistividad.

Analizando conjuntamente los resultados obtenidos en las diferentes medidas, y la descomposición de los picos de la atenuación ya explicada, se busca una interpretación para estos últimos, así como entender los fenómenos que le ocurren a la muestra en esta región de temperatura.

En la figura 5.19, se muestran las curvas de la atenuación al enfriar la muestra. De la descomposición de picos realizada, puede observarse que uno de los picos (P1) coincide con la temperatura de transición superconductor. Otro de los picos (P2), se encuentra ubicado a una temperatura de 120 K, que corresponde con T_S . El pico que se obtuvo a temperaturas más bajas (P3), se encuentra cercano a 60 K, temperatura que coincide con el comienzo de la transición estructural martensítica, y con las anomalías en las medidas de resistencia y momento magnético.

En la figura 5.20, se presentan las curvas de atenuación y velocidad en el proceso de calentamiento de la muestra, junto con la descomposición de los picos. No se agregaron las medias de resistencia eléctrica y la susceptibilidad magnética ya que éstas solo fueron medidas enfriando la muestra, y dadas las características granulares de la misma, detalladas en el capítulo anterior, podrían encontrarse diferencias en los resultados.

Al calentar la muestra, se obtiene un primer pico (P4) en la atenuación, a una temperatura cercana a la de transición SC.

Puede observarse que en ambas ramas (enfriamiento y calentamiento de la muestra), unos de los picos (P3 y P6) coincide con la temperatura de transición martensítica ubicada en 60 K al enfriar y en 115 al calentar la muestra. Esto explica la desaparición del pico alrededor de 50 K al calentar la muestra, y la existencia en su lugar de un mínimo en la atenuación, ya que el mismo está asociado a la transición martensítica que al calentar ocurre a temperaturas más elevadas.

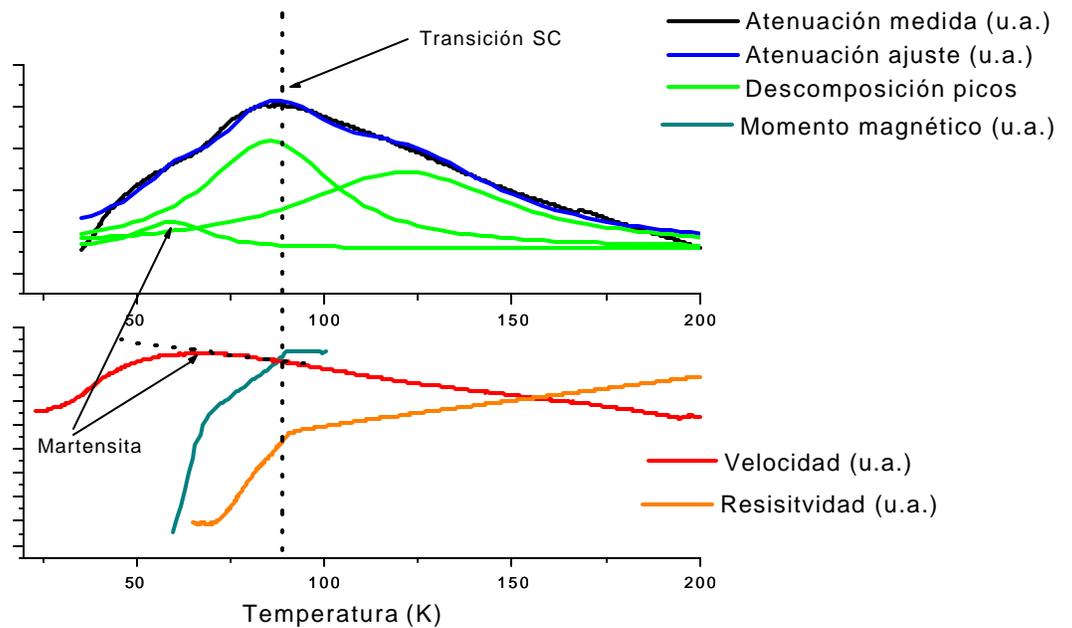


FIGURA 5.19 – Resultados de medidas de velocidad y atenuación de ondas de 5 MHz, momento magnético, y resistividad enfriando la muestra.

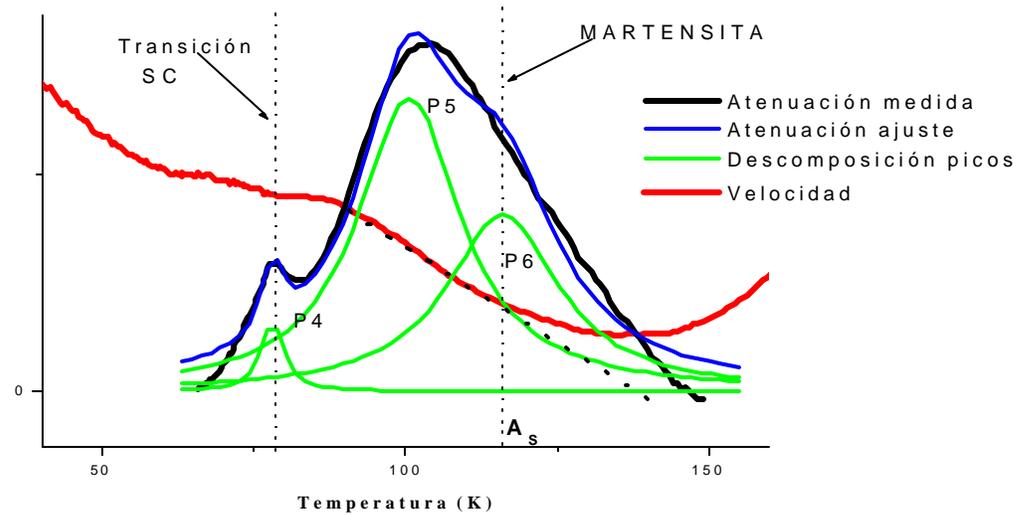


FIGURA 5.20 – Resultados de medidas de velocidad y atenuación de ondas de 5 MHz, momento magnético, y resistividad calentando la muestra.

Un análisis similar no ha sido encontrado en la literatura consultada. En general, los trabajos consultados sobre este efecto mecánico, presentan resultados de medidas elásticas. Estos trabajos, en general no muestran curvas de resistividad y magnetización en función de la temperatura, mencionando solamente el valor de la temperatura de transición superconductora.

Por otro lado, Zhao estudió la propagación de ondas tanto longitudinales como transversales en muestras conteniendo granos alineados en una dirección particular (ZHAO 1989), resultados que se muestran en la figura 5.21. El comportamiento de la velocidad de dichas ondas presenta histéresis térmica para ambos modos, tanto al incidir en la dirección basal como en incidencia paralela al eje c . Se encuentra que la forma del ciclo de histéresis es diferente para cada caso. Si se observa la Figura 5.19 del ciclo seguido por la velocidad, nuestros resultados son similares a los obtenidos por Zhao al trabajar con ondas longitudinales con el vector de onda paralelo al eje c .

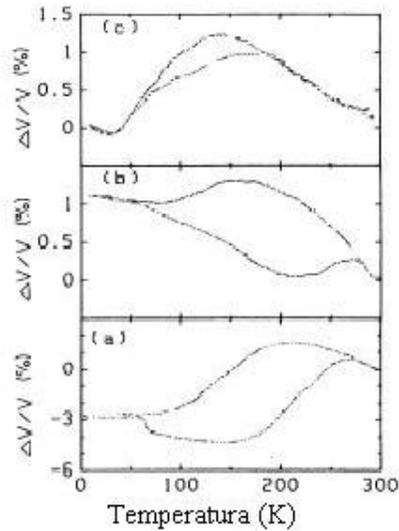


FIGURA 5.21 - (a) Velocidad de ondas longitudinales de 12 MHz con $\vec{q} \parallel c$, (b) Velocidad de ondas transversales de 14.5 MHz, con $\vec{q} \parallel c$, (c) Velocidad de ondas longitudinales de 12 MHz, con $\vec{q} \parallel$ (plano basal). (ZHAO 1989)

De aquí se puede inferir que si bien se buscó una orientación aleatoria de los granos que lleven a una muestra isótropa, el proceso de prensado puede haber generado una cierta alineación preferencial en los granos. De ser así, la orientación

sería tal que el vector de onda sea paralelo al eje c , y por lo tanto dicho eje tendría una orientación paralela a la altura del cilindro. Debido a que la microscopía electrónica fue tomada de una cara superficial de la muestra, luego del proceso de pulido, no es posible establecer la existencia de una orientación particular de los granos a partir de la misma.

Se ha encontrado entonces, que en la región de bajas temperaturas, ocurren varios fenómenos en el material, además de la transición superconductor. Los resultados de las medidas ultrasónicas, muestran la existencia de una superposición de mecanismos, lo que hace más difícil su diferenciación al no contarse con un modelo preciso en relación a cada uno de ellos.

5.12.2 Análisis de resultados - Muestra M 2

Dado el comportamiento presentado por la muestra M1, en la región de bajas temperaturas se fabricó una segunda muestra, cuyas características se detallan en el capítulo anterior (sección 4.3).

La muestra M2 fue caracterizada por medidas de resistencia eléctrica y magnetización, utilizando un trozo de la muestra cuyo tamaño se adaptara al equipo utilizado.

La curva de resistencia eléctrica de la muestra M2 en función de la temperatura muestra una transición estrecha, como se muestra en la Figura 5.22. La resistividad disminuye linealmente con la temperatura, hasta que cambia la pendiente bruscamente a una temperatura de 92K. Se puede observar que la transición superconductor es mucho más estrecha en la muestra M2, que en la M1. El ancho de la transición determinado a partir de las medidas de resistencia eléctrica es de aproximadamente 5 K. Además en esta muestra no se observan efectos anómalos luego de la transición ya que la resistividad se mantiene nula, al menos por 30 K, hasta donde el equipo utilizado permitía realizar las medidas.

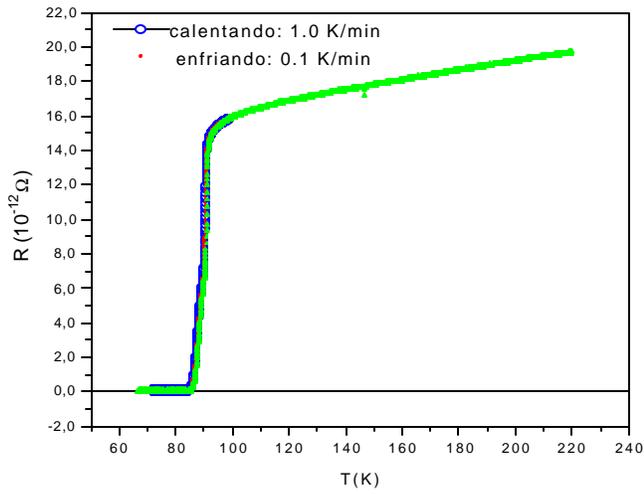


FIGURA 5.22 - Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la muestra de YBCO-123 M2.

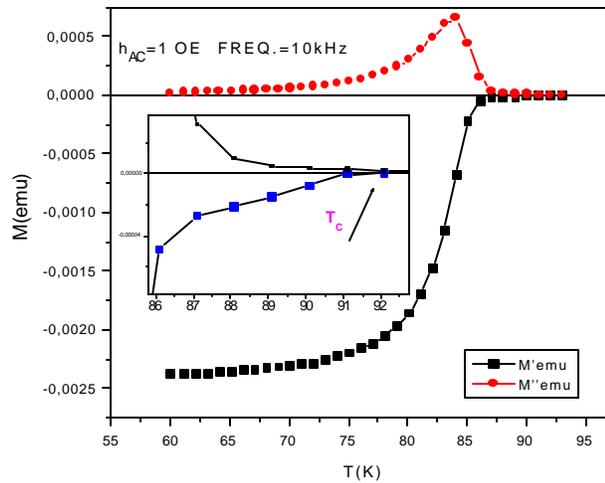


FIGURA 5.23 - Magnetización en función de la temperatura para la muestra M2.

Las medidas de magnetización en función de la temperatura, se pueden observar en la Figura 5.23. Se presentan resultados de parte real e imaginaria, encontrándose en 92 K la temperatura a la cual comienza la transición superconductor.

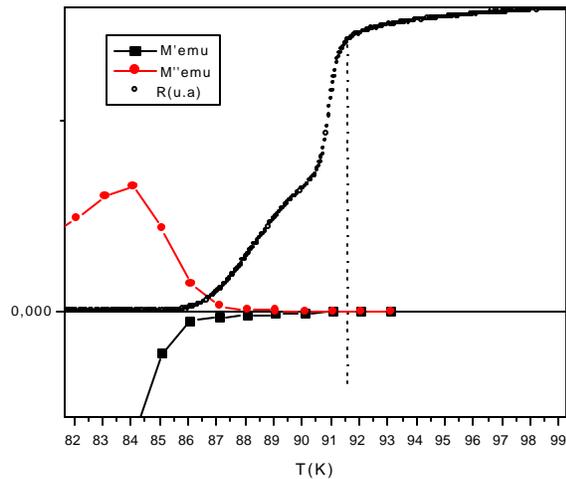


FIGURA 5.24 – Resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética de la muestra M2 en la región cercana a la transición superconductor.

En la Figura 5.24 se muestran juntas ambas medidas, en una ampliación de las mismas en la región de la transición. No se observa en estas medidas un comportamiento similar al de la muestra M1, donde los resultados mostraron anomalías en las curvas de resistividad y de susceptibilidad magnética a una temperatura menor a la de transición superconductor, coincidente en dicha muestra con el comienzo de la transición martensítica. Es interesante mencionar que como se discute más adelante, en esta muestra el ciclo de histéresis en la velocidad ha disminuido notoriamente.

Medidas de velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas – Muestra M2

Se realizaron medidas con transductores de 5 MHz corte X. Se encontraron dificultades en la realización de las mismas, fundamentalmente en lograr un acoplamiento adecuado y que se mantuviera a lo largo de toda la experiencia.

En la figura 5.25 se muestra la velocidad y atenuación en la región de altas temperaturas. En dicha región, se encontró un pico en la atenuación a 270 K acompañado de un cambio en la pendiente de la velocidad asociada. El comportamiento es similar al encontrado en la muestra M1, por lo estaría asociado a

los mismos mecanismos, algunos ya mencionados en la sección anterior, y otros que se discuten más adelante.

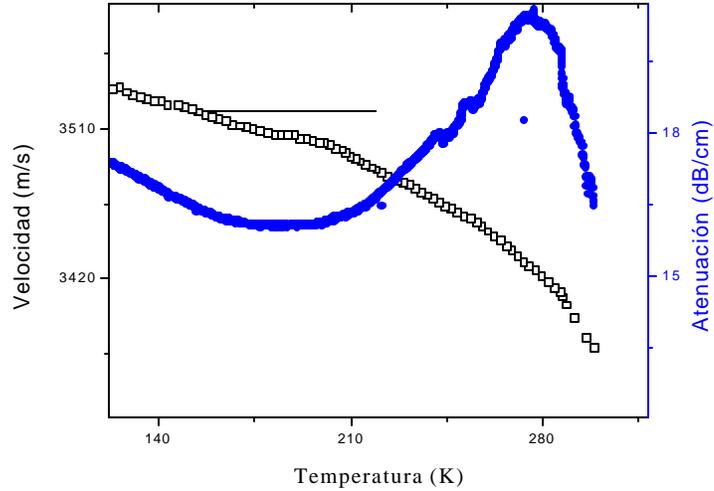


FIGURA 5.25 – Velocidad y atenuación de ondas longitudinales en muestra de YBCO123-M2 al bajar la temperatura entre 300 K y 120 K.

A bajas temperaturas se observa un pico en la atenuación en 90 K, que coincide con la temperatura de transición superconductor. La velocidad presenta anomalías en esa temperatura, encontrándose un cambio en la pendiente, como se puede observar en las figuras 5.26 y 5.27.

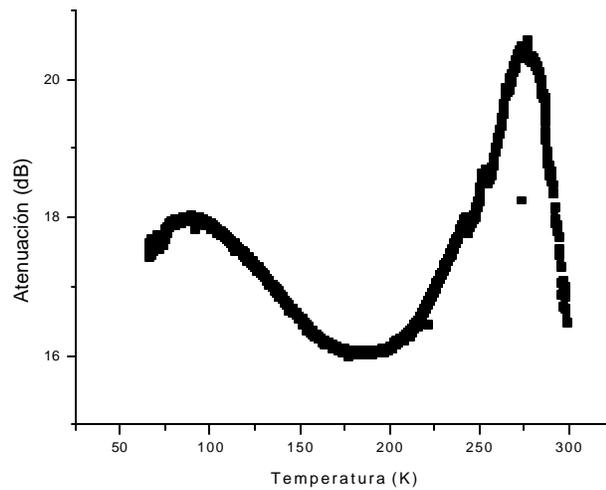


FIGURA 5.26 – Atenuación de ondas longitudinales en muestra de YBCO123 – M2

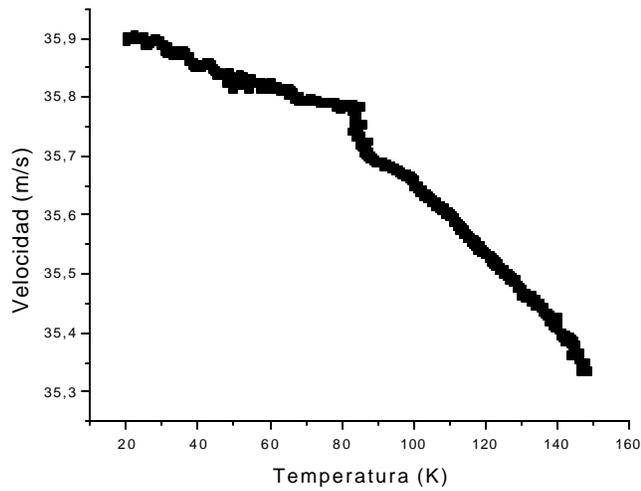


FIGURA 5.27 – Velocidad de ondas longitudinales en muestra de YBCO123 – M2 al enfriar la misma, entre 150 K y 20 K.

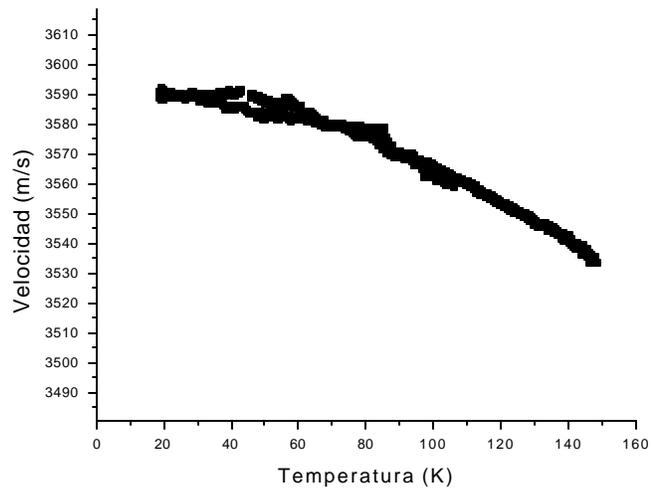


FIGURA 5.28– Velocidad en muestra de YBCO123 M2 al realizar ciclo entre 150 K – 20 K y 20 K- 110 K.

Como se muestra en la Figura 5.28, la velocidad no presenta el ciclo de histéresis, existente en la primera muestra en la región de bajas temperaturas. Entre 20 y 60 aparece una muy pequeña diferencia entre los valores obtenidos al enfriar y al calentar (0.2 % respecto al valor de velocidad mientras que para la primera

muestra, representaba un 2 % aproximadamente). Esta disminución del ciclo de histéresis, podría estar relacionada con las diferencias en la estructura policristalina de las muestras. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, la muestra M2, aunque mantiene un alto grado de porosidad (densidad 69% del valor teórico), presenta un tamaño y forma de los granos mucho más homogénea que la primera muestra. El tamaño de grano varía entre 0.5 y 1.0 μm .

5.12.3 Mecanismo altas temperaturas

La aparición del pico de altas temperaturas debería ser, en principio, completamente independiente de los efectos de bajas temperaturas. En particular, nuestros resultados muestran en la segunda muestra, que si bien se reduce significativamente la histéresis en la región de bajas temperaturas, el pico en la atenuación a altas temperaturas continúa existiendo. Esto lleva a pensar que ambos mecanismos no están necesariamente relacionados.

El pico de alta temperatura en la atenuación, es frecuentemente asociado en la literatura (TING 1993), al movimiento de las vacancias de oxígeno existentes en este compuesto, y ha llamado “viento de exígenos” en las fronteras de grano. En este sentido, TING (1993) discute sobre las posibles causas de la aparición de este pico en la atenuación, comparando los resultados obtenidos en el YBCO 123 con un compuesto de la misma familia, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (YBCO 124), donde no se tienen vacancias de oxígeno. Al obtener resultados similares en ambos compuestos, se descarta que estas anomalías puedan deberse al ordenamiento de vacancias de oxígeno en las cadenas de CuO como proponía en un trabajo anterior el mismo autor. En base a estos resultados, proponen un cambio en el ordenamiento de los átomos de oxígeno de la siguiente forma (TING 1993, CANELLI 1992). Por encima de la temperatura donde surge la anomalía, los átomos de O(4) se encuentran orientados de manera aleatoria en la dirección transversal a las cadenas de CuO a lo largo de la dirección a , mientras que por debajo de dicha temperatura se ordenarían en forma periódica. En la figura 5.29 se muestra un esquema con las posiciones de los átomos en el plano basal. A cada pareja CuO se le puede asociar un momento dipolar y por lo tanto se puede ver la transición de fase como una transición de un estado paraeléctrico a otro antiferroeléctrico.

Por lo tanto las anomalías se consideran creadas por un acoplamiento entre las ondas acústicas y la polarización de los dipolos.

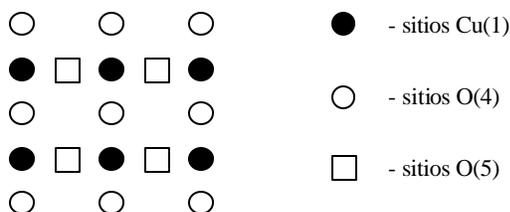


FIGURA 5.29 - Plano basal de CuO – del YBCO-123.

Si bien en la bibliografía no se hace referencia a ninguna característica particular de la resistividad eléctrica en la región de altas temperaturas, en las medidas realizadas en la muestra M1, la posición del pico a altas temperaturas coincide con un cambio significativo en la pendiente de la resistencia eléctrica. Esto apoyaría la idea de que estas anomalías se deban a movimiento de portadores y no de vacancias. De ocurrir un reordenamiento eléctrico en la muestra, es de esperar un cambio en la resistividad de la misma, lo que es comprobado en la muestra M1.

5.12.4 RELACIÓN HISTÉRESIS - MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA

Al comparar los resultados obtenidos para ambas muestras, la diferencia más significativa en las medidas ultrasónicas, se encuentra como ya se mencionó, en la desaparición del ciclo de histéresis en la región de bajas temperaturas. Nuestros resultados podrían estar indicando una vinculación importante entre la existencia de un ciclo de histéresis en dicha región, y la microestructura de la muestra.

En este sentido, recientemente, VENOGUPAL (2001) realizó un estudio, basado en resultados obtenidos por diversos autores que emplearon técnicas ultrasónicas de medida para la región de altas temperaturas, intentando dar una explicación a través de un modelo cualitativo. A partir de estudios en diferentes materiales superconductores de alta temperatura, se encuentra como característica en común la existencia de inestabilidades estructurales a temperaturas superiores a la de transición superconductora, que estarían relacionados con el ablandamiento de los modos fonónicos (*soft phonon*). Las muestras analizadas en dicho trabajo, fueron

preparadas por diferentes técnicas, repitiéndose estos resultados. Este resultado es una característica particular que presentan las estructuras del tipo perovskitas. Estos modos se caracterizan por constantes elásticas que decrecen al disminuir la temperatura, llevando a anomalías elásticas e inestabilidades estructurales.

De acuerdo al modelo cualitativo propuesto, las propiedades mecánicas de las cerámicas, y en particular de los óxidos superconductores dependen fuertemente de su microestructura. Las anomalías elásticas solo ocurren, según Venogupal, cuando los granos de las muestra tienen un tamaño suficientemente grande, no encontrándose en muestras con granos finos, de tamaño $< 4\mu\text{m}$ y densidades de las muestras altas ($>95\%$) VENOGUPAL (2001). Por lo tanto atribuyen como causa importante de estas anomalías al tamaño de grano y densidad de la muestra. En las propiedades de las cerámicas es importante la porosidad, la microestructura, migración y vacancias de oxígeno, etc. Todos los materiales donde se encontraron anomalías elásticas en la región de altas temperaturas o sea en la región normal, tienen densidades menores al 92% y tamaño de grano “grande” (mayores a $4\mu\text{m}$). Entonces las anomalías elásticas son atribuidas principalmente a la microestructura, área de contacto entre granos, y densidad.

En este marco son concordantes los resultados obtenidos a altas temperaturas en las muestras estudiadas en nuestro trabajo, ya que como se detalló en el capítulo anterior, la misma presenta un valor bajo de densidad, en comparación con el valor teórico. En cuanto al tamaño de grano, el mismo es muy inhomogéneo, encontrándose algunos menores a $4\mu\text{m}$ así como otros de un tamaño bastante mayor. Por estas características de composición de la muestra es de esperar que las medidas ultrasónicas reflejen las anomalías asociadas a porosidad y características de los granos.

La existencia de un ciclo de histéresis en la velocidad es discutida por algunos autores en la literatura (BISHOP 1987, ZHAO 1989, LEDBETTER 1988, entre otros) siendo un factor importante para la histéresis, las características granulares de la muestra.

Este problema fue analizado por Mamsurova, quien estableció como un factor importante para la existencia del ciclo de histéresis, el tamaño de grano y densidad de la muestra (MAMSUROVA 1990). Este autor, analizó el comportamiento de la velocidad y atenuación al variar el tamaño de grano, trabajando con oscilaciones en el rango de los kHz. En efecto, encontró que para granos muy finos, no se obtiene ni el pico de altas temperaturas ni el ciclo de histéresis en la velocidad, y si dos picos en la atenuación uno a temperatura mayor y otro menor a T_c , separados unos 80-100K. Por otro lado al trabajar con un tamaño de grano mayor, aparece histéresis en la velocidad, y un pico en la atenuación en 120 K aproximadamente y otro en 220 K como se observa en la figura 5.30. Este último, corresponde con el pico en la atenuación observado en nuestra muestra, a una temperatura de 260 K, ya que como se discutió anteriormente la temperatura del pico aumenta con la frecuencia. Se puede observar en la misma figura la existencia de histéresis en la atenuación, aunque muy pequeña.

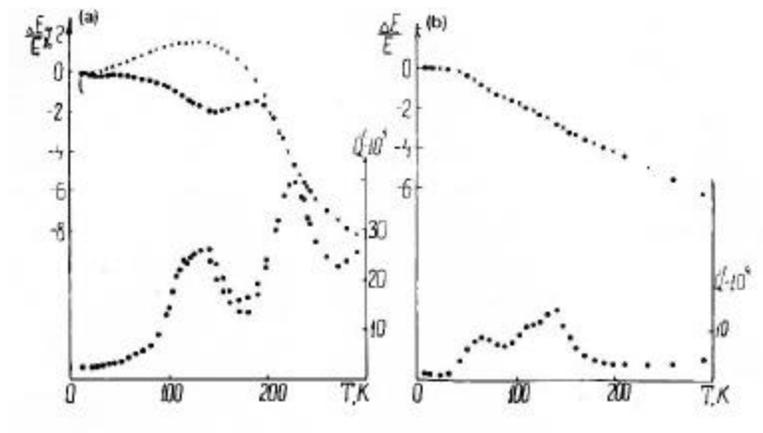


FIGURA 5.30 – Dependencia con la temperatura del módulo de Young (E) y las pérdidas acústicas (Q^{-1}), para tamaño de grano (a) “grande”, (b) muy fino (MAMSUROVA 1990).

La muestra 2, podría estar entonces en una situación intermedia a las dos presentadas por MAMSUROVA (1990) que se muestran en la figura 5.30, donde el ciclo de histéresis ha prácticamente desaparecido pero se observa todavía un pico en la atenuación a altas temperaturas.

Estos resultados también pueden estar indicando que el pico en la atenuación a altas temperaturas y el ciclo de histéresis, están asociados a fenómenos diferentes o al menos el pico en la atenuación es más sensible a la microestructura de la muestra.

5.12.5 VELOCIDAD EN T_c

En la figura 5.31 se muestra la variación de velocidad longitudinal en la muestra obtenida en la corrida de calentamiento de la muestra. Como se puede observar, existe una discontinuidad en la derivada de la velocidad longitudinal a una temperatura cercana a la de transición (aproximadamente 100 K). Esta característica se aprecia de forma mucho más definida al calentar la muestra que al enfriar la misma.

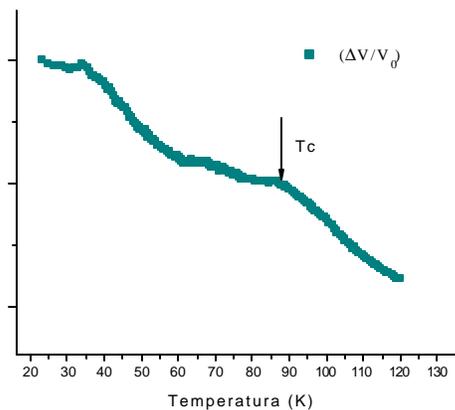


FIGURA 5.31 - Variación de la velocidad longitudinal en función de la temperatura al calentar la muestra.

No se observa existencia de discontinuidad en la velocidad longitudinal o transversal, en la temperatura de transición superconductor. En relación a este comportamiento, puede realizarse el siguiente análisis termodinámico aplicado a transiciones de segundo orden, como lo es la transición superconductor. Utilizando la de la teoría de Landau para transiciones de segundo orden, que se describe en el capítulo 2.2, se obtienen las siguientes ecuaciones que predicen las anomalías en los

módulos elásticos en la temperatura de transición (TESTARDI 1975, BHATTACHARYA 1988):

$$\frac{\Delta B}{B} = -\frac{\Delta C_P}{T_C} B \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)^2$$

$$\frac{\Delta G}{G} = T \Delta S \cdot G \left(\frac{1}{T_C} \frac{\partial^2 T_C}{\partial S_S^2} \right)$$

donde ΔS es el cambio en la entropía y σ_S es la tensión de corte. Entonces es de esperar una discontinuidad en el módulo elástico B, ya que el calor específico es discontinuo en transiciones de segundo orden, pero no en el módulo G dado que la entropía es continua en la temperatura de transición.

A partir del valor medido por SCHIRBERT (1987) para $\frac{\partial T_C}{\partial P}$ de 0.07 K/kbar, BHATTACHARYA (1988) calcula la variación en el módulo de “bulk” B, en 10 ppm en la temperatura de transición.

Los cambios en los módulos B y K, se relacionan con los cambios en las velocidades longitudinal y transversal según las ecuaciones:

$$\frac{\Delta B}{B} \approx \frac{v_L^2 (2\Delta v_L / v_L) - \frac{4}{3} v_S^2 (2\Delta v_S / v_S)}{v_L^2 - \frac{4}{3} v_S^2}$$

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{2\Delta v_S}{v_S}$$

Dada la relación última relación, el comportamiento seguido por velocidad transversal, es similar al del módulo de cizalla G, el cual no presenta discontinuidad en Tc. Por lo tanto no es de esperar una discontinuidad en la velocidad transversal. La variación en el módulo de “bulk” relaciona ambas velocidades, y dado que presenta una discontinuidad en Tc, un efecto similar es esperado en la velocidad longitudinal. BISHOP (1987) predice cambios de 1 ppm en la velocidad para el YBCO123, valor que está por debajo de la resolución del método utilizado.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la derivada primera de la velocidad debe presentar una discontinuidad en la temperatura de transición, lo que se traduce en un cambio en la pendiente de la velocidad.

La temperatura del primer cambio de pendiente al calentar la muestra, coincide con la de transición superconductora. Además habría un segundo cambio de

pendiente en 60 K, pocos grados hacia temperaturas menores de donde se observa un cambio en la pendiente del momento magnético. Estos dos cambios de pendiente en la velocidad podrían estar asociados a fenómenos diferentes. El primero de éstos, estaría vinculado al comienzo de la transición superconductora, y el de temperatura menor a la existencia de una segunda fase superconductora en la muestra con una temperatura menor.

También en relación a los mecanismos responsables del comportamiento observado en las curvas de velocidad, se encuentran discrepancias en la literatura. Por ejemplo LEDBETTER (1988) estudió la velocidad de propagación ondas longitudinales y transversales de 5 MHz, entre 5 y 260 K encontrando histéresis térmica en la velocidad, que el asoció a un cambio de fase que ocurre entre 160 y 70 al enfriar la muestra y entre 170 y 260 al calentarla. Sin embargo no encontró ninguna anomalía ni en la velocidad ni en su derivada, en la temperatura de transición, a diferencia de los resultados obtenidos en nuestro trabajo, o los ya mencionados encontrados de Sun, entre otros.

5.12.6 RELAJACIÓN A BAJAS TEMPERATURAS

Como ya se discutió, se encontró la existencia de una estructura de picos en la atenuación, en la región de bajas temperaturas. Dadas las características de las curvas obtenidas, donde la atenuación presenta un pico acompañado de un cambio en la concavidad de la velocidad, los resultados en esta región podrían estar vinculados a un proceso de relajación similar al explicado en el capítulo 2.

La presencia de un pico ancho en la atenuación centrado en una temperatura cercana a la de transición superconductora es también discutida por SUN(1988). Este autor estudia las características de la curva de atenuación en función de la temperatura para diferentes frecuencias del orden de MHz, que muestran que la posición del pico aumenta con la frecuencia, y está acompañado de un cambio en la curva de la velocidad. El pico en la atenuación es de características similares al que se obtuvo para la muestra M1 en cuanto al ancho del mismo, y se encuentra siempre centrado en un entorno de T_c , ubicándose 82 K para 10 MHz y a 116 K en 32 MHz.

muestras en relación al contenido exacto de oxígeno, tamaño de grano, densidad, etc., así como a la utilización de técnicas diferentes de medida según el valor de la frecuencia de las oscilaciones, las diferencias en los resultados son significativas comparando las medidas en el rango de MHz, con el de bajas frecuencias.

El análisis realizado, permite prever que a frecuencias del orden de kHz la temperatura del pico debería encontrarse aproximadamente en 25 K. Sin embargo, al analizar resultados de diversos autores ampliando el rango de frecuencias, se encuentran incoherencias entre los mismos. En efecto, al agregar resultados para el orden de kHz (HUANG 1994, CANELLI 1992), las temperaturas donde aparecen los picos en la atenuación resultan similares que para los MHz. Si el o los picos de bajas temperaturas corresponden a un proceso de relajación de acuerdo al modelo supuesto anteriormente, este comportamiento debería ajustar en todo el rango de frecuencias, hecho que no ocurre, como se puede apreciar en la figura 5.32. Sin embargo deben tenerse en cuenta algunas consideraciones respecto al análisis realizado. Al existir una estructura de picos como la que ya se comentó, ya sea bien definida como la que se encuentra en trabajos en los kHz, o enmascarada dentro de un pico único y ancho como en éste trabajo, resulta difícil realizar un ajuste de los datos. No necesariamente todos los picos deben estar asociados al mismo mecanismo, en este caso una relajación, por lo que no tenemos herramientas para discernir sobre cual es el pico correcto a utilizar. A esto se agrega que la curva de velocidad no tiene la forma característica de una relajación. No se puede afirmar entonces que el o los picos en la atenuación de bajas temperaturas se deban a procesos de relajación. Además los métodos de medición utilizados usualmente para el rango de kHz y de MHz son diferentes, tanto en la forma de realizar la medida como en la amplitud de la oscilación resultante, y por lo tanto las medidas pueden no ser totalmente comparables. Los resultados obtenidos al comparar mediadas realizadas en un rango amplio de frecuencias, podrían estar indicando también, una dependencia con la amplitud de las oscilaciones.

Entonces dadas estas últimas consideraciones, este análisis no es decisivo en definir si se está frente a una relajación o ante otro fenómeno, sirviendo a modo orientativo y como un aporte más intentar entender los fenómenos que ocurren en este compuesto en la región de bajas temperaturas.

5.12.7 Gap de energía

También en relación al pico en la atenuación a bajas temperaturas, XU (1988) encuentra un máximo local en la atenuación, a una temperatura muy cercana y menor a la de transición, luego de la cual la misma sigue un comportamiento cuadrático al disminuir la temperatura.

Los resultados obtenidos por dicho autor, concuerdan con los obtenidos en nuestro trabajo, en cuanto a la posición del pico a una temperatura muy cercana a la de transición. El cambio total en la atenuación obtenido por XU (1988), calculado como la diferencia entre la atenuación en T_c , y en la temperatura más baja, es $\Delta\alpha=1.5$ dB/cm. Este aumento en la atenuación lo es atribuyen a la contribución dado por los electrones en el estado normal. El resultado obtenido resulta ser de varios órdenes de magnitud mayor que para los superconductores convencionales (unos 3 órdenes de magnitud mayor que lo esperado por la teoría BCS). La teoría BCS predice un decaimiento exponencial de la atenuación con la temperatura. En los resultados obtenidos por Xu la atenuación no decae exponencialmente sino que lo hace cuadráticamente con la temperatura.

El mismo autor compara esta dependencia con la obtenida en compuestos llamados “heavy fermions”(por ejemplo el UPt_3). En estos compuestos también es encontrado un pico en la atenuación a una temperatura llamada T_m , próxima a la de transición superconductor T_c , siendo el cociente entre T_m/T_c de 0.96 para el UPt_3 (BISHOP 1984, BATTLOG 1985), similar al valor obtenido de 0.92 en las muestras estudiadas por XU (1988). En la muestra M1 dicho cociente es de 0.96 al enfriar la muestra, resultado que concuerda con el obtenido por XU (1988). Entonces dadas las similitudes, modelos propuestos para explicar el comportamiento de los heavy fermion podrían ser utilizados para explicar las propiedades de otros superconductores de alta temperatura, de acuerdo con el mismo autor. Uno de estos modelos es el llamado ABM (Anderson-Brinkman-Morel) que explica el comportamiento en dichos compuestos, en base a la existencia de un gap de energía anisótropo, que lleva a una dependencia cuadrática de la atenuación con la temperatura (RODRIGUEZ 1985).

5.12.8 RELACIÓN ANOMALÍAS - TSC

Dados los resultados obtenidos con las medidas ultrasónicas, eléctricas y magnéticas, surge la interrogante de si la existencia de la transición estructural y la superconductoras casi simultáneas, tienen alguna relación. En este sentido, no se encuentra un consenso entre los autores consultados mencionados a continuación. En nuestros resultados, uno de los picos en la atenuación es asociado a la transición superconductoras, así como el cambio de pendiente observado en la velocidad. Posiblemente con un método de medida con mayor sensibilidad para medir los cambios en la velocidad de propagación, se podrían detectar los cambios en la velocidad longitudinal, esperables para una transición de segundo orden.

En este sentido, LAEGREID (1988) asocia estas anomalías a un origen estructural, señalando una posible competición entre un ordenamiento estructural y superconductor, cuyo origen estaría en la distribución inhomogénea de oxígeno en cada grano. Asimismo según SUN (1988), medidas realizadas por Bishop ¹de velocidad ultrasónica en función de la temperatura, en presencia de campo magnético aplicado, mostraron que las anomalías cercanas a T_c se desplazan hacia temperaturas más bajas al aumentar el campo magnético. Como la superconductividad es destruida a temperaturas menores que T_c al trabajar en presencia de campos magnéticos constantes, este hecho mostraría una relación entre la transición y las anomalías elásticas.

Por otro lado, Bhattacharya vincula el pico encontrado a una temperatura mayor a T_c a una transición de fase previa a la superconductoras, que es asociada por el autor a inhomogeneidades, contorno de granos, etc. (BHATTACHARYA 1988). Dicho autor no descarta que esta primera transición esté relacionada con el comienzo de la superconductividad granular. Luego en T_c se produciría la verdadera transición, donde toda la muestra comienza a pasar al estado superconductor (“bulk superconductivity”).

Medidas realizadas en cristales (HOEN, 1988; SHI,1989) muestran anomalías para temperaturas cercanas a la de transición superconductoras, que presentan una

¹ Bishop et al (1988) Bull.Am.Phys. 33, 606 citado por SUN (1988)

forma similar a las encontradas en muestras policristalinas. Por lo tanto, al menos parte de estos efectos no están asociados a la estructura granular de las muestras, sino que su efecto es intrínseco al material YBCO123.

Capítulo 6 Conclusiones

6.1 Generales

El estudio de los materiales superconductores a través de caracterización ultrasónica permitió obtener información importante acerca del comportamiento mecánico de las muestras, en el rango de temperaturas estudiado, que otras técnicas utilizadas no lo detectan.

Los resultados obtenidos a través de las medidas ultrasónicas se mostraron complementarios a las medidas eléctricas y magnéticas, en la determinación de la temperatura de transición superconductora. Debería mejorarse la sensibilidad del método de medida de velocidad, de forma de detectar los pequeños cambios que pueden ocurrir en la transición superconductora.

La preparación de muestras de tamaño “grande” (dimensiones $> 1\text{cm}$), resultó más compleja que la de muestras pequeñas. Esto está asociado a la dificultad de que el contenido adecuado de oxígeno se incorpore al interior de la muestra cuando su volumen es grande, lo que es decisivo en la temperatura de transición superconductora de la muestra obtenida.

Una limitación en la máxima frecuencia de trabajo, que impidió realizar una espectroscopía en frecuencia, es el alto scattering en la muestra. Se debería disminuir al máximo el espacio intergranular, aumentando la densidad de la muestra, de forma de disminuir la atenuación por scattering.

Si bien lo ideal sería trabajar con cristales, esto presenta limitaciones prácticas, ya que no es posible fabricar cristales del tamaño estudiado. Además, algunos de los efectos observados a bajas temperaturas son asociados a las características granulares de la muestra, y por lo tanto podrían no encontrarse modificando dichas características. Se encontró entonces, que la fabricación de la muestra, con sus consecuencias en las características policristalinas es decisiva en las propiedades de la muestra. Entonces estudiar muestras con una variedad de distribución de características de los granos brinda información sobre el comportamiento del material, que es importante al utilizarlo en aplicaciones prácticas.

El pulido de las superficies de la muestra, y el acoplamiento del transductor a la muestra presentó dificultades debido a las características físicas de la muestra, asociadas posiblemente a su baja densidad respecto al valor teórico (64% -70%). Esto podría también mejorarse al aumentar la densidad de la muestra.

6.2 Específicas

La muestra M1, que tiene una distribución irregular del tamaño de los granos, con un espacio intergranular del 36 %, presentó un comportamiento complejo en la región de bajas temperaturas, donde se solapan varios fenómenos físicos. Se encontró una transición de fase de tipo martensítica (con memoria), evidenciada por una histéresis en la velocidad y en la atenuación entre 20 K y 200 K. En el centro de este ciclo de histéresis, se encuentra el comienzo de la transición superconductor. (90 K). Coincidentemente se encuentran anomalías en la resistividad de la muestra. La atenuación presenta un pico ancho cercano a la temperatura T_c , compuesto por la superposición de efectos resultantes de la propia transición SC, de la transición martensítica, y de un tercer mecanismo asociado posiblemente a los contornos de grano. La existencia de varios mecanismos cercanos en temperatura, y la falta de modelos para cada uno de ellos hace difícil su interpretación. Por esto resultó importante contar con medidas de diferentes magnitudes físicas (velocidad,

resistividad, etc.), que complementan los resultados y permiten entender de forma más completa el comportamiento de la muestra.

La transición superconductor a se presentó como muy ancha, y la resistividad y la susceptibilidad magnética de la muestra mostraron anomalías por debajo de la temperatura de transición superconductor a, coincidentes con el comienzo de la transición de tipo martensítica, al enfriar la muestra. En la muestra M2, que tiene una distribución de forma de los granos homogénea, y densidad mayor, la transición superconductor a resultó ser muy estrecha y sin anomalías en la región medida. En esta muestra no se observó histéresis en la velocidad.

Todos estos resultados en la región de bajas temperaturas, estarían vinculados fuertemente a las características granulares de la muestra.

En la región de altas temperaturas, se encontró un comportamiento en la velocidad y en la atenuación que podría estar asociado a un proceso de relajación. El análisis de la región de altas temperaturas complementado con los de otros autores, evidenció una fuerte dependencia de los resultados con las características granulares de la muestra. Estos resultados mostraron la necesidad de realizar una espectroscopía en frecuencias, en base a muestras cuidadosamente caracterizadas.

6.3 Sugerencias para trabajos futuros

Fabricar muestras con diferentes tamaño de grano y densidad, de forma de estudiar por un lado, la relación con la transformación martensítica y las anomalías en la resistividad y la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, y además la vinculación con la posición del pico en la atenuación a altas frecuencias..

Dado que en estas muestras el scattering es importante lo que limita la máxima frecuencia utilizada, sería importante contar en nuestro laboratorio con un sistema para medir con oscilaciones de baja frecuencia, o técnicas fotoacústicas que permita realizar una espectroscopia hacia valores menores de la misma.

Realizar medidas de las propiedades mecánicas en presencia de campo magnético aplicado, para obtener información del estado mixto y además porque en las aplicaciones puede estar sometido a un campo magnético. Se requerirá para esto de un equipamiento específico que permita aplicar dicho campo dentro del crióstato.

Capítulo 7 Referencias bibliográficas

- ANDERSON A., RUSSEL G., TAYLOR K., MATTHEWS D. DUNLOP J. (1991). Effects of grain size and silver doping on ultrasonic propagation in YBCO ceramics, *Physica C*, v. 185-189, p. 1389-1390
- AULD B.A. (1990), *Acoustic field and waves in solids*. Vol I, Krieger publishing Co. Malabar Florida . 2^a ed.
- BATLOGG B., BISHOP D., GOLDING B., VARMA C., FISK Z., SMITH J., OTT H. (1985) λ -Shaped Ultrasound-Attenuation Peak in superconducting (U,Th)Be₁₃, *Phys. Rev. Lett.* V. 55, n. 12, p.1319-1322 .
- BATLOGG B., CAVA R., JAYARAMAN R. et al. (1987). Isotope effect in the High-Tc superconductors Ba₂YCu₃O₇ and Ba₂EuCu₃O₇. *Phys. Rev. Lett.* v.58, n.22, p. 2333-2337.
- BAYOT V., DEWITTE C., ERAUW J., LAMBRICHT M., MECHENAUD J. (1987) Thermal expansion of a YBa₂Cu₃O₇ superconducting ceramic. *Solid State Comm.* v.64, n. 3, p. 327-328.
- BHATTACHARYA S., HIGGINS M., JOHNSTON D., JACOBSON A., STOKES J., LEWANDOWSKY J., GOSHORN D. (1988A). Anomalous ultrasound propagation in high-Tc superconductors: La₁₋₈Sr₀₋₂CuO_{4-y} and YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Phys. Rev. B*, v. 37, n.10, p. 5901-5904
- BHATTACHARYA S., HIGGINS M., JOHNSTON D., JACOBSON A., STOKES J. (1988B). Elastic anomalies and phase transitions in High-Tc superconductors. *Phys Rev Lett*, v. 60, n.12, p. 1181-1184
- BISHOP D., VARMA C., BATLOGG B., BUCHER E. FISK Z. SMITH J. (1984) Ultrasound Attenuation in UPt₃. *Phys. Rev. Lett.*, v.53, n.10, p. 1009-1011.
- BISHOP D., RAMIREZ A., GAMMEL P., BATLOGG B., RIETMAN E., CAVA R., MILLIS A. (1987). Bulk-modulus anomalies at the superconducting transition of single-phase YBa₂Cu₃O₇. *Phys Rev B*, v. 36, n. 4, p.2408-2410
- BLITZ, J. (1969). *Fundamentos de los ultrasonidos*. Ed. Alhambra, S.A. Madrid

- CAI, X., JOYNT, R., LARBALESTIER, D. (1987) Experimental evidence for granular superconductivity in YBaCuO at 100 to 160 K. *Phys.Rev. Lett.*, v.58, n.26, p.2798-2801.
- CANELLI G., CANTELLI R., CORDERO F. (1988). New anelastic relaxation effect in Y Ba-Cu-O at low temperature: a Snow-type peak due to oxygen diffusion.. *Phys Rev B*, v. 38, n. 10, p. 7200-7202
- CANELLI, G., CANTELLI R., CORDERO F., FERRARO F., FERRETTI M., TREQUARTTRINI F. (1992). Low temperature phase transformations in YBa₂Cu₃O_{6+x} by anelastic relaxation measurements and possible formation of ferroelectric and antiferroelectric domains. *Physical Review B*, v. 45, n.2, p. 931-937
- CAVA, R. (1993), *Superconductor allende el 123*. Libros de Investigación y Ciencia, Física del estado sólido. Prensa científica, S.A. Barcelona.
- CAVA R.J. (2000) Oxide Superconductors, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, p. 5–28
- CHENG X., SUN L., WANG Y., SHEN H., YU Z. (1988). The relationship between the phase-transition-like anomalies above T_c and superconductivity in YBa₂Cu₃O₇. *J.Phys.C: Solid State Phys.* v. 21, p.4603-4609
- CYROT M.& PAVUNA, D. (1992). *Introduction to Superconductivity and High T_c materials*. Singapore, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd.
- DATTA T., LEDBETTER H., VIOLET C., ALMASAN C., ESTRADA J. (1988). Reentrant softening in perovskitelike superconductors, *Phys Rev B* v. 37, n. 13, p. 7502 – 7505
- DIEULESAINT,E. & ROYER,D. (1980). *Elastic waves in solids* . Ed. John Wiley and sons. New York.
- DOW J. & HARSHMAN D. (2002). Origin of high-temperature superconductivity. *Physica B*, v.312-313, p. 53-55
- FUJITA F. (1998). *Physics of new materials*. Springer – Verlag, Berlin (Springer series in materials science; v.27). 2^a .ed.
- FUKUHARA,M., YAGI, M., MATSUO A. (2002). Temperature dependence of elastic parameters and internal friction for TiNi alloy. *Phys. Rev. B*, v. 69, 224210, p. 1-7
- HAZEN R. (1993), *Perovskitas*. Libros de Investigación y Ciencia, Física del estado sólido. Prensa científica, S.A. Barcelona.
- HOEN S., BOURNE L., KIM CH., ZETTL A. (1989). Elastic response of polycrystalline and single-crystal YBa₂Cu₃O₇. *Phys Rev B*, v. 36, n.16, p. 11949-11951
- HUANG Y.,WANG Y. & ZHAO Z. (1994). Internal friction and ultrasonic attenuation related to carriers in high-T_c superconductors. *Phys Rev B*, v.49, n. 2, p.1320-1326
- IVANOV A. & TSYMBAL L. (1991). Ultrasonic Study of microstructure thermal dynamic s in YBCO ceramic. *Physica B*, v.169, p. 641-642.

- KEITHLEY, (1992). Low level measurements, Keithley Instruments Inc. 4 a. ed..
- KINO, G. (1987). Acoustic Waves, Prentice Hall, Inc. New Jersey
- KINSLER L.,FREY,A.,COPPENS,A., SANDERS,J. (1995). Fundamentos de acústica., México Editorial Limusa, S.A.
- KITAZAWA,K. (2000) Physical Properties of HTS: the mysterious Goddess. Physica C, v.341-348, p.19-24.
- KON L.Z., FROLOV V., CIOBANU I. (1999). Propagation of longitudinal sound in clean superconductors. Physica C, v.313, p. 155-167
- KUZEMSKY A. & KUZEMSKAYA I. (2002). Structural sensitivity of superconducting properties of layered systems. Physica C, v. 383, p. 140-158.
- LAEGREID T., FOSSHEIM K., VASSENDEN F. (1988). Elastic and thermal behavior of ceramic high Tc superconductors studied by ultrasound, vibrating reed, and specific heat measurements. Physica C, v. 153-155, p. 1096-1099
- LANDAU, L.D. & LIFSHITZ, E.M. (1969), Teoría de la Elasticidad, Ed.Reverté. Barcelona.
- LANDAU L. & LIFSHITZ E. (1988) Física Estadística, (Vol. 5 del curso de física teórica), Barcelona, Ed. Reverté.
- LEDBETTER H. & KIM S. (1988). Hysteretic phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors. .Physical Review B, v.38, n. 16, p. 11857-11860.
- LEMMENS P., FRONING P., EWERT S., PANKERT J., PASSING H., COMBERG A. (1990). Ultrasonic attenuation in high-Tc superconductors: a new approach to the problem of flux pinning. Physica B, v. 165&166, p. 1275-1276.
- LISBOA-FILHO P., (2000). Magnetismo e Supercondutividade em Policristais dos sistemas $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-c}\text{O}_{4-d}$ e $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, Tese (Doctorado). Universidade Federal de Sao Carlos.
- MAMSUROVA L., PIGALSKY K., SAKUN V., SHUSHIN A., SCHERBAKOVA L. (1990). First and second order phase transitions and oxygen rearrangement in orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ at low temperatures. Physica C, v. 167, p. 11-19
- MIRA J., RIVAS J., MORENO A., PÉREZ M., RIVADULLA F. (2003). Ultrasonic evidence of an uncorrelated cluster formation temperature in manganites with first order magnetic transition at Tc. Phys Rev B. En prensa.
- MORENO, A. (1997) . Estudo experimental e teórico do processo de difusão e de ressonância de “kinks” em linhas de discordâncias de metais fcc submetidas a tensões oscilatórias de baixa amplitude. Tese (Doctorado), Universidade Federal de Sao Carlos.

- NAVARRETE A., VILLAGRAN-MUNIZ M., PONCE L., FLORES T. (2003). Photoacoustic detection of microcracks induced in BK7 glass by focused laser pulses. *Optics and lasers in Engineering*, v.4 40, p. 5-11
- NIST, (2001) National Institute of Standards and Technology, Closed Cycle Refrigerators (CCR), <http://www.ncnr.nist.gov/equipment/displex.html>, 10/7/03.
- NOWICK A. & BERRY B. (1972) *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, New York, Academic Press, Inc.
- PANKERT, J. (1990 a) Ultrasonic attenuation in the mixed state of High-Tc superconductors. *Physica C* 168, v.335-345, 335-344
- PANKERT, J. MARBACH G., COMBERG A., LEMMENS P., FRONING P., EWERT S. (1990b). Ultrasonic Attenuation by the vortex lattice of High-Tc superconductors. *Phys. Rev. Lett.* v. 65, n. 24, p.3052-3055
- PAPADAKIS E. (1981) Scattering in polycrystalline media, en *Methods of experimental physics*, Vol 19, Academic Press, Inc. New York.
- PAPADAKIS E. (1990). The measurement of Ultrasonic Velocity. *Physical Acoustics*, Vol. XIX, Academic Press Inc. New York.
- PECHINI M. Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor, U. S. Patent, no 3.330.697, 1967
- PÉREZ M. (2002). Aplicación de técnicas de ultrasonidos a la caracterización de cerámicas ferroeléctricas. Tesis (Doctorado). Universidad de Sanitago de Compostela.
- PÉREZ-SÁEZ R., RECARTE V., NÓ M. (1998). Anelastic contributions and transformed volume fraction during thermoelastic martensitic transformation. *Phys. Rev. B*, v. 57, n. 10, p. 5684-5692.
- POOLE, CH., FARACH, H. CRESWICK R., (1995). *Superconductivity*, California, Academic Press.
- RODRIGUEZ J. (1985). Evidence for Anderson-Brinkman-Morel-Type State in Heavy Fermion superconductor from ultrasonic attenuation. *Phys. Rev. Lett.*, v.55, n.2, p.250-252
- ROSES-INNES A.C. & RHODERICK E.H., (1994). *Introduction to Superconductivity*, 2 ed. Pergamon Press, Gran Bretaña.
- SANJOAQUÍN J. & NAVARRO R. (1993), *Transiciones de fase en las perovskitas*. Libros de Investigación y Ciencia, Física del estado sólido. Prensa científica, S.A. Barcelona
- SCHIRBER J. E., GINLEY D., VENTURINI E., MOROSIN B. (1987). Pressure dependence of the superconducting transition temperature in the 94-K superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, v.35, n. 16, p.8709-8710
- SHI X., YU R., WANG Z. ONG N.

- CHAIKIN P. (1989). Sound velocity and attenuation in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Phys Rev B, v.39, n.1, p. 827-829.
- SILVER T.M., DOU S.X AND JIN J.X. (2001). Applications of high temperature superconductors. Europhysics News, v. 32, n. 3
- SUN K., WINFREE W., BIWU M., SARMA B., LEVY M., CATON R., SELIM R. (1988). Frequency-dependent ultrasonic attenuation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Phys. Rev. B, v. 38, n.16, p. 11988-11991
- SZENTE J. & TRIVISONNO J. (1988). Ultrasonic study of the martensitic phase transformation in sodium. Phys. Rev. B, v. 37, n. 14, p. 8447-8450
- TESTARDI L. (1975) Elastic modulus thermal expansion and specific heat at phase transition. Phys Rev B, v. 12, n. 9, p. 3849-3854
- TING W., FOSSHEIM K., WADA T., YAEGASHI Y., TANAKA S. et al. (1991). Elastic behavior of single-phase polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ superconductor. Physica C, v. 185-189, p.1393-1394
- TING W., FOSSHEIM K., WADA T., YAEGASHI Y., YAMAUCHI H., TANAKA S. (1993). Ultrasonic measurements on two single-phase polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ superconducting samples. Physical Review B, v. 47, n.18, p.12197- 12204
- TINKHAM, M. (1996). Introduction to superconductivity. McGraw-Hill, Inc. New York
- TOULOUSE J., WANG X., HONG D. (1988). Ultrasonic evidence for a structural phase transition at 220 K in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ Physical Review B, v.38, n.10, p. 7077-7079
- TRUELL, R., ELBAUM C., CHICK, B. (1969). Ultrasonic Methods in Solid State Physics Academic Press, New York
- U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy Network (EREN). Superconductivity for electric systems - Superconductor Uses (15/08/2003) http://www.eere.energy.gov/superconductivity/about_uses.html
- VENUGOPAL, P. (2001). Elastic behavior of HTCS materials . a review, Physica C, v.364-365, p. 232-234
- XU M., BAUM H., SCHENSTROM A., SARMA B., LEVY M., SUN K., TOTH L., WOLF S., GUSBER D. (1988). Ultrasonic-attenuation measurements in single-phased $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Physical Review B, v.37, n.7, p.3675-3677.
- XU M., BEIN D., WIEGERT R., SARMA B., LEVY M., ZHAO Z., ADENWALLA S., MOREAU A., ROBINSON Q., JOHNSON D., HWU S. (1989). Ultrasonic attenuation measurements in sinter-forged $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Phys Rev B, v39, n.1, p.843-846
- ZHAO Z., ADENWALLA S., MOREAU A., KETTERSON J., ROBINSON Q., JOHNSON D., HWU S., POEPPELMEIER K., XU M., HONG Y., WIEGERT R., LEVY M.,

SARMA B. (1989). Ultrasonic velocity anomalies in superconducting sinter-forged $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Phys Rev B, v. 39, n. 1, p. 721-724.

MANUALES

JANIS, Closed Cycle Refrigerator, System Manual, Janis Research Company, Inc.
Washington

MATEC Instruments System, Operation & Service Manual. MATEC INC. Warwick.

Apéndice 1 Realización de medidas de velocidad y atenuación ultrasónica, en función de la temperatura.

Se detallan a continuación los pasos a seguir para realizar las medidas de velocidad y atenuación de ondas ultrasónicas en función de la temperatura, con el sistema que se detalló en el capítulo 4, existente en el LAU/FC.

- 1) Conectar la salida de los ecos del Matec, al canal x del osciloscopio analógico. Visualizar un ecograma adecuado en el osciloscopio, con su correspondiente señal de video.

En la situación ideal, se debe tener un ecograma donde se visualicen como mínimo tres ecos. El acoplamiento resulta fundamental en la calidad de la señal de ecos obtenida, si bien existe siempre una limitación en los ecos dada por las características de la muestra.

- 2) Seleccionar dos ecos que ajusten adecuadamente por una curva de decaimiento exponencial.
- 3) Mantener iluminados los dos ecos de interés, y realizar la superposición de los mismos. Se obtiene entonces el tiempo de tránsito en la temperatura inicial.
- 4) Conecto la señal proveniente de los ecos al osciloscopio digital, que se encuentra conectado a un PC, con el programa de adquisición.
- 5) Verificar que: el horno, el multímetro digital con la lectura proveniente de la atenuación y el osciloscopio digital con la señal del ecograma se encuentren conectados a la PC, a través de la interface.
- 6) Selecciono una parte de un ciclo de unos de los ecos, que el programa utilizará para medir variaciones en el tiempo de tránsito de la señal por la muestra.
- 7) Al empezar a medir, se debe prender el compresor y la bomba de vacío, necesarios para disminuir la temperatura de la muestra. El sistema cuenta con un intercambiador de calor, refrigerado con agua, por lo que debe abrirse el pasaje de la misma.

- 8) Se corre programa de adquisición:

Para ello se debe ingresar como parámetros:

- Altura de la muestra (cm)

- T inicial (μs)
- Tiempo entre dos medidas – este tiempo dependerá de la precisión deseada en los resultados (error en la temperatura) y de la rapidez de los cambios en las magnitudes a medir, esperados en la muestra.
- Número de eco seleccionado
- Numero de ecos entre los dos seleccionados para la medida de atenuación.
- Temperatura máxima de trabajo – se debe ingresar el valor de una temperatura de protección, que en caso de alcanzarla, el programa desconecte el horno.
- Set point – Parámetro para controlar la tasa de variación de temperatura, tanto calentando como enfriando el sistema.
- Rango y Offset del módulo medidor de atenuación.

Se debe controlar durante el proceso:

- Que se mantenga el ciclo en la pantalla del osciloscopio digital
- Que se mantengan iluminados los ecos seleccionados
- Que la tasa de variación sea la deseada, ya que hay regiones críticas donde deben cambiarse los parámetros (setpoint), para lograr la variación de temperatura requerida.

Apéndice 2 Sistema de enfriamiento

El equipo utilizado para el enfriamiento de la muestra es un crióstato de helio por circuito cerrado (Janis). Dicho sistema teóricamente permite trabajar en un rango de temperaturas entre 12 K y 475 K. El proceso de enfriamiento se realiza mediante un ciclo de refrigeración basado en procesos de expansión y compresión. El sistema está formado por un compresor de gas y un cilindro de expansión los cuales están vinculados térmicamente a través de un recipiente de intercambio térmico, utilizando como gas refrigerante el Helio dado que se requiere que el intercambiador de calor sea altamente eficiente, para alcanzar temperaturas de pocos kelvin. El ciclo cerrado utiliza helio de alta pureza (99.9 %) que es comprimido y expandido, según el ciclo termodinámico que se detalla más adelante. De esta forma se enfría la parte superior de un “dedo frío” en contacto con el cual se coloca la muestra, ya que en cada etapa de expansión se extrae calor del dedo frío. Como forma de poder controlar los cambios de temperatura, se tiene un horno a través del cual se entrega calor al sistema, y mediante la competencia entre el proceso de enfriamiento a través del ciclo de helio, y calentamiento mediante el horno, se logra la temperatura y tasa de variación requerida.

El equipo de enfriamiento se completa con una bomba de vacío que permite alcanzar un vacío de 10^{-5} Torr en la región donde se encuentra la muestra. Se utiliza un controlador de temperatura programable para alcanzar la temperatura y la tasa de variación requerida.

El sistema funciona utilizando el ciclo termodinámico de Gifford-McMahon (JANIS), el cual consta básicamente de cuatro etapas. En la figura A2.1 se ilustran estas etapas en un sistema simplificado, y a continuación se describen brevemente cada una de ellas.

Se encuentra cerrada la válvula de baja presión. Se abre la válvula de entrada a la línea de helio de alta presión desde el compresor. El helio que se encuentra a temperatura ambiente es comprimido, el pistón se mueve hacia la derecha y el cilindro se llena de helio comprimido. Se tendrá entonces en un diagrama pV un aumento en la presión, manteniendo el volumen constante.

Luego cambia la posición del pistón, aumentando el volumen a presión constante. Al cambiar los estados de las válvulas de alta y baja presión, el gas se expande hacia la línea de baja presión y es enfriado. Se tendrá en esta etapa una disminución de presión a volumen constante. Por gradiente de temperatura vuelve a fluir calor del regenerador al cilindro, por lo que vuelve a la temperatura inicial.

Luego el pistón vuelve a su posición original, desplazando el gas hacia la línea con lo que el ciclo es completado.

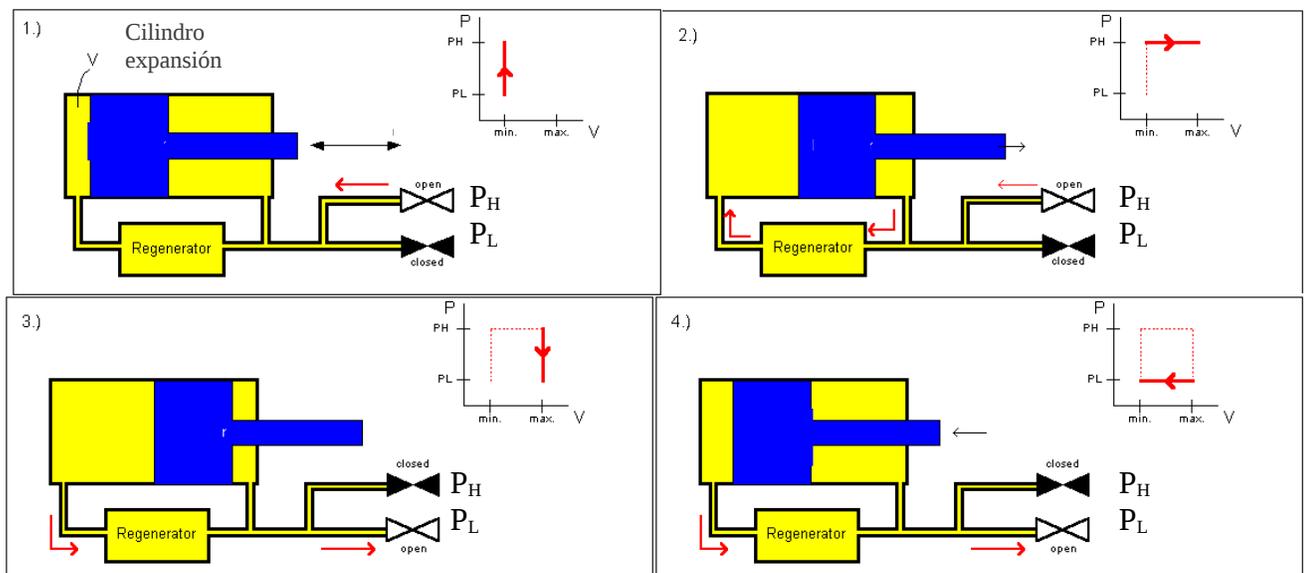


Figura A2.1 – Esquema de las cuatro etapas ciclo de Gifford- McMahon (NIST 2001).

P_H = helio alta presión, P_L baja presión.

Para que mediante este ciclo se alcancen temperaturas muy bajas (pocos K), se hace necesaria la utilización de un regenerador que extrae calor del gas entrante, lo almacena y lo descarga a través de la línea. El regenerador es entonces un intercambiador de calor de a través del cual el helio pasa en una u otra dirección. El cilindro consta de dos estaciones de enfriamiento, lo que permite alcanzar temperaturas aún mas bajas. La segunda de estas etapas se encuentra en un “dedo frío”, en contacto el cual se coloca la muestra.

Tanto el control de temperatura como su adquisición se encuentra automatizado, y su adquisición está integrada al programa que adquiere las magnitudes de interés (en este caso velocidad y atenuación de las ondas ultrasónicas).