

DIFICULTADES ENCONTRADAS, CONCLUSIONES y LINEAS ABIERTAS.

Resumen

Este capítulo tiene dos propósitos. Por una parte, reseñar las dificultades encontradas en el desarrollo del sistema de medida y en la operación del instrumento construido. Las principales contingencias estuvieron relacionadas con la preparación de las muestras superconductoras, de los contactos eléctricos a la muestra y a los instrumentos, y problemas asociados a pérdidas de helio en el sistema de refrigeración. Todos estos inconvenientes fueron adecuadamente subsanados, y el equipo se encuentra actualmente operando satisfactoriamente.

Asimismo, en esta sección se detallan las conclusiones del trabajo realizado, y se proponen ampliaciones a realizar en el equipo para extender sus capacidades de medida, a fin de realizar experiencias en diferentes áreas de la física y la química.

7.1. Dificultades Encontradas.

7.1.1 Preparación de muestras.

7.1.1.1 Fragilidad

En muchos casos, la resistencia mecánica de la muestra puede ser motivo de serios inconvenientes. En efecto, a menudo las muestras estudiadas han sido preparadas fabricando pastillas mediante compresión de polvo. Éste es previamente molido en condiciones que habitualmente dependen del tipo estudio a realizar (Cap. 6). Por este motivo la consistencia de la muestra final puede dar lugar a problemas al colocar los

contactos eléctricos. En general, se busca que la pastilla tenga ciertas propiedades de solidez, para que pueda ser manipulada sin el riesgo de quebraduras.

Al comprimir polvo es importante hacer las siguientes consideraciones:

- Puede suceder que si la pastilla no se ha conformado someténdola a una presión suficiente quede con polvo suelto en su superficie. Un acabado de este tipo hace que los contactos eléctricos sean de dudosa efectividad. Ya no se puede pensar en una inyección de corriente que suministre un campo uniforme. En tales condiciones debe ser descartado el concepto de continuidad y uniformidad de flujo de corriente en la muestra. Por lo tanto es necesario comprobar que la pastilla que se utilizará como muestra presente una superficie uniforme, consolidada y bien adherida. Este problema del polvo superficial no existe si las pastillas fueron sometidas a tratamientos térmicos como el sinterizado, pero no todas las muestras pueden pasar por tratamientos térmicos.

- Otro problema es el aire que podría haber quedado dentro de la muestra. Cuando la pastilla ha sido prensada quedando aire atrapado en su interior tenemos dos problemas: la fragilidad (las muestras se separan por capas al maniobrarlas) y la falta de uniformidad. Este inconveniente es de fácil solución si el pastillero (el recipiente donde se confina el polvo que será sometido a presión) cuenta con una válvula para conectar una bomba de vacío. De este modo la pastilla se hace al vacío.

Al presente hemos diseñado dos pastilleros teniendo en cuenta estos detalles.

7.1.1.2 Contactos

- **Contacto Eléctrico:**

En el apartado 6.10 se ha hecho una descripción de los factores que hay que tener en cuenta al instalar terminales en un material cerámico. Previamente se estudió en el Cap. 4 el problema de que las uniones de distintos materiales forman interfases que generan *fems*. Es importante destacar que los problemas de contactos son diferentes si el material que se quiere estudiar es un superconductor (baja ρ) o es un semiconductor (alta ρ).

Sea de una u otra manera el contacto eléctrico entre un cerámico y un metal es un desafío. Caton y Selim [1] reportaron haber medido resistencias de contactos $< 50\mu\Omega$ depositando oro fundido en superconductores de alta T_C ($YBa_2Cu_3O_8$). Otro trabajo [2] lograba menos que $\rho=10^{-7} \Omega\text{cm}^2$ sinterizando plata en el cerámico ($YBa_2Cu_3O_8$).

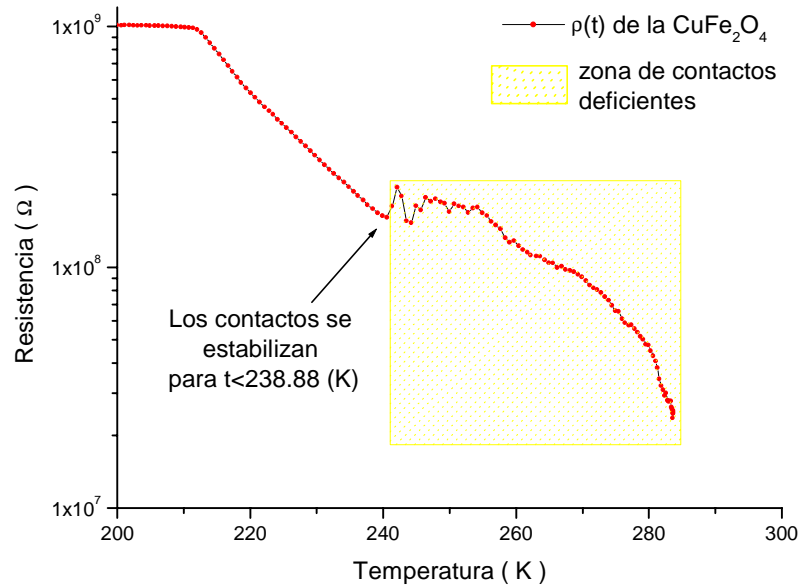
Caton y Selim fundían películas delgadas de oro para establecer un contacto fuerte entre el cerámico y el oro ya que este último se difunde en los poros de la muestra. Esta técnica mayormente se utiliza cuando es necesario aplicar grandes corrientes (decenas e incluso hasta llegar a la centena de amperes) al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ bajo estudio. Otros autores [3] han utilizado una técnica que consiste en hacer una máscara en el cerámico que deje expuestos sólo los 4 puntos donde se establecerán los contactos para luego vaporizar *films* de metales nobles a presión (técnica conocida como *sputtering*), de esta manera el metal se introduce estableciendo un muy buen contacto.

En nuestro caso estamos estudiando transiciones resistivas por lo que las corrientes que se suministran a la muestra son mucho menores (del orden de los mA), es por ello que se está utilizando una técnica similar a la que presentó J. van der Maas [4].

Luego de realizar varias experiencias, el mejor resultado que se ha logrado es adherir los terminales ($\varnothing = 0.08$ mm) a la muestra con pintura de plata.

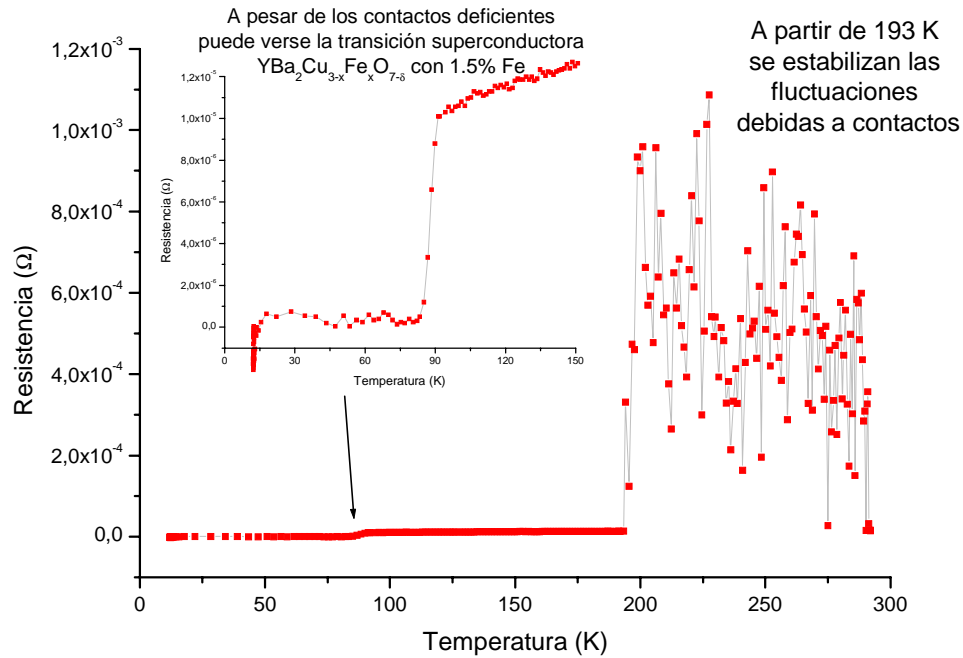
- **Contacto Mecánico:**

Los terminales se montan en la muestra a temperatura ambiente, pero la unión debe mantenerse a pesar de la baja temperatura. En la Figura 1 puede verse que entre la temperatura ambiente y 239 K los contactos son deficientes pero luego se estabilizan. Las razones de este tipo de comportamientos exceden las metas de la presente tesis pero cabe la mención de que se realizaron pruebas con distintas pinturas y métodos de montaje de contactos hasta lograr su eliminación.



- Fig. 1 Curva de $\rho(t)$ para Ferritas de Cobre (CuFe_2O_4) donde puede verse una zona de contactos deficientes. -

En la Figura 2 puede verse un efecto similar en el caso de analizar un superconductor. Aquí se está midiendo un $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7.8}$ dopado con impurezas de hierro (1.5% Fe). Puede verse claramente la deficiencia de los contactos para temperaturas mayores a 193K. En el gráfico se destacó una zona ampliada donde se hace notar que a pesar de la deficiencia de los contactos puede apreciarse la transición superconductor por debajo de $T_C \cong 92\text{K}$.



- Fig. 2 $YBa_2Cu_{1-x}Fe_xO_{7-\delta}$ dopado con impurezas de hierro (1.5% Fe) donde puede verse que la zona de contactos deficientes es para $T > 193 K$ -

7.1.2 Precisión de la medida en los diferentes modos de operación.

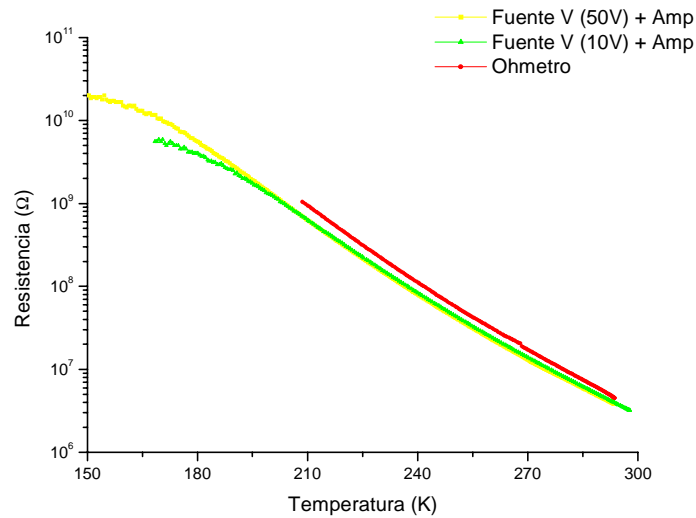
7.1.2.1 Precisión en medida de semiconductores

En la Figura 3 se pueden observar varios aspectos que analizaremos sucintamente a continuación:

- En primer lugar podemos ver que la curva roja, correspondiente a la configuración del DMM como óhmetro se interrumpe mucho antes que las otras dos, esto se debe a que los valores de resistencia caen fuera del rango de medida lo que obliga al DMM a llegar a su límite (1GΩ).
- La limitación anterior se ve superada al utilizar la configuración que comprende la fuente de tensión más el DMM como amperímetro. La mejora resulta ser de más de un orden de magnitud.

Las curvas verde y amarilla son el resultado de la búsqueda de una tensión adecuada. Las dos curvas corresponden a una única muestra. Puede apreciarse que la curva donde la tensión aplicada es de 10V se

aparta de la linealidad antes que la curva donde la tensión aplicada es de 50V. De esto podemos decir que el cambio de pendiente de la curva no correspondería al comportamiento de la muestra en cuestión, sino que se debería al límite que se puede medir con esta configuración. Este límite podría deberse a la influencia de la sensibilidad del equipo más la presencia de corrientes espurias, el estudio de su origen va más allá del propósito de esta tesis. Para estudiar materiales semiconductores, si bien puede aumentarse aún más la tensión, se puede garantizar $R(T)$ sólo en aquellas regiones en que dos medidas con diferentes tensiones se superpongan.

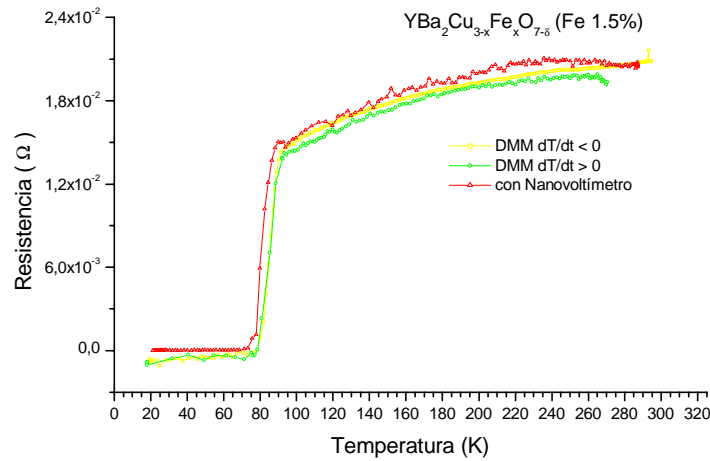


- Fig. 3 Gráfico comparativo de Ferritas de cobre ($CuFe_2O_4$). -

7.1.2.2 Precisión en medida de superconductores

En la Figura 4 se presentan tres curvas hechas sobre la misma pastilla superconductora. Todas las medidas fueron efectuadas con el método de cuatro puntas con inversión de corriente, utilizando una corriente de 10 mA. En un caso se hizo enfriando, en otro calentando y en un tercero enfriando pero con la incorporación del nanopreamplificador. De este gráfico se observa lo siguiente:

- Un mayor nivel de ruido en la curva de calentamiento respecto a la de enfriamiento debido al funcionamiento del calentador que acciona el control de temperatura.



- Fig. 4 Gráfico comparativo de $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ dopado con impurezas de hierro (1.5% Fe) medido con cuatro puntas con inversión de corriente. -

- Un notorio incremento en la resolución de la curva roja debido a la presencia del nanovoltímetro. Es importante notar que se trata de un mayor detalle en la medida de tensión y no un aumento de ruido. Este incremento se refleja además en la significativa mejora en la sensibilidad del equipo.
- Dado que la configuración de cuatro puntas con inversión de corriente debería eliminar *fems*, los valores negativos para resistencia por debajo de T_C (curvas sin nanopreamplificador) no deberían existir. Se encontró que en estos casos la permanencia de la corriente en uno y otro sentido no era igual. La corrección de esta diferencia de tiempos se ve en la curva con el preamplificador, donde no hay más valores negativos.

7.1.3 Inconvenientes en la instalación.

7.1.3.1 Fuga de He del sistema:

• Debido a que el sistema de helio es de ciclo cerrado, la presión en el compresor debe estar comprendida entre dos valores límite, ya que la misma depende de dos factores:

- 1) Que el equipo esté en régimen de trabajo o que esté apagado.
- 2) La temperatura ambiente.

Con el equipo apagado y una temperatura ambiente de 22 °C el manómetro del compresor debe indicar aproximadamente $P \cong 260$ psi. Con el equipo encendido en régimen a la misma temperatura ambiente la presión se eleva a unos $P \cong 330$ psi.

En nuestro caso se observó que el manómetro registraba una indicación menor a la esperada y conforme pasaba el tiempo, éste disminuía su marca. Era evidente que estábamos frente a una pérdida de He.

El instrumento más adecuado para detectar pérdidas de He es un espectrómetro de masas, pero hay una restricción: la pérdida debe ser suficientemente grande para que la sensibilidad del espectrómetro sea capaz de captarla. En nuestro caso la pérdida era muy pequeña así que se optó por buscar la fuga del gas utilizando el método clásico de la solución jabonosa. En este caso se utilizó una solución especial (similar a un detergente) para detectar pequeñas pérdidas. El método consistió en evaluar las zonas de posibles fugas y aplicar la solución esperando (a veces varios minutos) a que se formaran burbujas, las cuales se detectan por observación ocular directa, se utilizó una lupa e iluminación especial para amplificar y facilitar la visión. A pesar de la sencillez del método se pueden detectar pérdidas muy pequeñas.

Finalmente y luego de varias sesiones de trabajo se halló la pérdida en la unión de la base del expansor. Consultando el manual del equipo se llegó a la conclusión de que posiblemente estuviera fallando un sello de viton (o-ring). Se efectuó la importación del repuesto enviado por el fabricante y se procedió a desarmar el expansor para reemplazar el sello. Los detalles de la operación están registrados en el libro de actas que cumple la función de memoria del Sistema Adquisición.

Fue necesario vaciar o ventear el expansor, abrirlo con mucho cuidado para evitar que se contamine, (para esto se utilizó una carpa con atmósfera de nitrógeno) hacer el reemplazo del sello y volver a cerrar. Para no superar los valores nominales de

diseño al ajustar los tornillos se utilizó un torquímetro de precisión y se siguió el esquema de ajuste y procedimiento que indica el manual. Es necesario destacar que el ajuste se hace sobre un sello de viton, por lo tanto la presión o fuerza y deformación que el sello puede soportar están claramente especificadas para que el mismo trabaje correctamente (el sello debe contener Helio a la presión de trabajo \cong 330 psi). Luego fue necesario limpiar el sistema, el procedimiento es hacer varias recargas y venteos con He para que este arrastre y expulse los posibles contaminantes que puedan haberse infiltrado, a este proceso también se lo conoce como de “secado” porque “barre” el agua que está presente en el aire y que podría haber entrado al expansor por haber sido abierto. Para completar la operación, finalmente se debe recargar el sistema con He de alta pureza (99.999% de He). Al encender el equipo nuevamente se logró llegar a los 11 K en menos de 2 horas (siguiendo la curva de temperatura que especifica el manual) con lo cual comprobamos que el *service* fue satisfactorio.

- Más adelante, en otra oportunidad volvimos a registrar una nueva disminución en la presión interna del circuito. Esta vez teníamos mayor experiencia, así que la primer medida que se tomó fue abrir el circuito de He, esto es desvincular el compresor del expansor, estos están ligados por la mangueras presurizadas que llevan el He a presión, así que el procedimiento fue abrir el circuito apartando las mangueras para poder individualizar mejor el posible lugar de la pérdida. El compresor tiene manómetro indicador y el expansor no. Se dejó pasar un tiempo prudencial y pudo comprobarse que en ese período no cambió la posición del sensor de presión del compresor, por lo tanto la pérdida se encontraba nuevamente en el expansor. Se procedió a buscar la pérdida con la solución de agua jabonosa. Se registraron todas las uniones posibles de ensamble del expansor y finalmente se halló la pérdida en la base de la rosca donde entra la línea *Supply* que viene del compresor. Se ajustó la rosca con un torquímetro de precisión procediendo según indicaciones del manual y la unión quedó sellada.

7.2 Conclusiones y líneas abiertas

Este trabajo planteó el estudio de las técnicas de medición de la conductividad, y el desarrollo de un resistómetro para ser utilizado en el estudio de propiedades de transporte en materiales superconductores. Sin embargo, durante su realización se encontró que el mismo diseño permitía ampliar la capacidad del instrumento para abarcar un gran rango de resistividades sin modificaciones sustanciales. Dada la inexistencia, en el área de influencia de la ciudad, de un instrumento de tales características o capacidades, en este momento se ha constituido un laboratorio de resistividad alrededor del instrumento desarrollado, que llenará las necesidades de caracterización de propiedades de transporte en numerosas aplicaciones básicas y tecnológicas. El equipo construido permite estudiar propiedades de transporte de sistemas nanoestructurados, aleaciones metálicas, sólidos amorfos, óxidos superconductores, perovskitas (sistemas ferroeléctricos) y sistemas cerámicos. Estos sistemas son objeto de estudio por muchos grupos de investigación de la zona en las áreas de física, fisicoquímica, geología, metalurgia, catálisis y química.

El actual instrumento permite estudiar la dependencia térmica desde 12 a 300 K, pero sería un paso factible y conveniente adaptarlo a medidas superiores al ambiente, hasta alrededor de 1300K.

Por otro lado, han surgido inquietudes de los investigadores que lo han utilizado en la posibilidad de medir propiedades tales como poder termoeléctrico, efecto Hall y magnetoresistividad de sus muestras. Sería interesante incorporar al laboratorio estas líneas en un futuro, de modo de ampliar las capacidades y hacer uso intensivo del instrumento desarrollado.

Específicamente, como continuación de los desarrollos comenzados en este trabajo, se podrían implementar dos sondas para realizar medidas de efecto Hall y de poder termoeléctrico.

Con la incorporación del amplificador Lock-in ya adquirido, se podrán implementar las medidas en CA. Las técnicas de CA aumentarán la región de capacidad del equipo y así se podrá contemplar la adquisición de datos en condiciones imposibles en la actualidad.