

## MÉTODO EXPERIMENTAL PARA MEDIR RESISTIVIDAD A ALTAS TEMPERATURAS EN CERÁMICAS SUPERCONDUCTORAS

*Alberto Bohórquez G.  
Hidalgo Prieto S.  
Pablo Stouvenel H.  
Jaime Valderrama N.  
Departamento de Física  
Universidad del Valle*

---

### **Resumen**

En este trabajo se presenta un método para medir resistividad eléctrica en cerámicas superconductoras desde temperatura ambiente hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ . Esta técnica permite observar "in situ" el comportamiento de la resistividad que refleja, entre muchos otros aspectos, la incorporación de oxígeno en la muestra, efecto que será analizado en el presente trabajo.

### **Abstract**

A new technique to measure electrical resistivity of High- $T_c$  superconducting oxides from room temperatures up to  $1000^{\circ}\text{C}$  is presented. This technique allows to follow "in situ" the behavior of the resistivity. Incorporation of oxygen to the samples during the heating and cooling processes is discussed.

### **Introducción**

Una de las medidas más directas para el estudio de materiales en general y de cerámicas superconductoras en particular es la resistividad eléctrica.

Esta cantidad nos muestra, en el caso de las cerámicas, si el material presenta características metálicas, semiconductoras, superconductoras etc. [1], [2].

En los materiales superconductores de alta temperatura las propiedades más importantes se analizan, en la mayoría de los casos, con base en datos de resistividad medidos desde la temperatura de nitrógeno líquido hasta la temperatura ambiente. Usando tratamientos térmicos, como el enfriamiento rápido de materiales para estabilizar fases de alta temperatura a temperaturas bajas, se obtienen medidas que proporcionan información indirecta sobre las características del material a temperaturas hasta de  $1000^{\circ}\text{C}$ , enriqueciendo así el conocimiento sobre su proceso de producción [3]. Sin embargo, una medida directa de la resistividad a altas temperaturas permitiría información "in situ" de fenómenos que se presenten durante la producción misma de estos materiales [6]. Un problema técnico importante que se origina a altas temperaturas está asociado al deterioro de los contactos. Fenómenos como oxidación y pérdida de estabilidad mecánica de los contactos son comunes, lo cual introduce caídas de voltaje que enmascaran las medidas que interesan, a la vez que limitan el proceso mismo de la medida. Una solución a este deterioro de contactos se exploró en este trabajo utilizando contactos de platino sólidamente prensados dentro de la muestra a estudiar.

Con la técnica propuesta, aspectos como la incorporación de oxígeno en las cerámicas superconductoras pueden ser objeto de un seguimiento continuo a través de medidas de la resistividad eléctrica durante su tratamiento térmico a altas temperaturas. Lo anterior será analizado en este trabajo, en donde la atención en la medición de la resistividad se concentrará en el rango que cubre desde la temperatura ambiente hasta cerca de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### Método Experimental

La muestra utilizada en este experimento es un superconductor cerámico de tipo 1-2-3, específicamente el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [4], [5].

La muestra se preparó con base en la mezcla adecuada de  $Y_2O_3$ ,  $CuO$  y  $BaCO_2$ . Los elementos se mezclan mecánicamente y se depositan en una base de alúmina para ser llevados a un horno, diseñado y construido en este laboratorio, en donde a una temperatura de aproximadamente  $930^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera de aire y durante 15 horas se produce el proceso de sinterizado. El producto así obtenido se muele con ayuda de un mortero, para realizar el prensado de la siguiente manera:

En un troquel cilíndrico de acero inoxidable de 1 cm de diámetro se introduce parte de la mezcla molida, la cual se prensa manualmente. Sobre esta mezcla prensada, se colocan cuatro contactos de platino distribuidos uniformemente sobre la muestra. Por el cilindro del troquel se conducen los alambres de los contactos hacia afuera, a través de cuatro finos canales ( $\phi = 1$  mm) previamente construidos. Lo anterior se ilustra en la Figura 1a. Se deposita luego otra capa de la muestra sobre los contactos, para proceder a prensar el conjunto con presiones de  $3 \text{ ton/cm}^2$ . La muestra obtenida, de aproximadamente 2 mm de espesor (ver Figura 1b), se somete a un recocido a  $930^\circ\text{C}$  durante cinco horas para darle dureza y con ésto estabilidad mecánica. De esta manera se logra que los contactos queden sólidamente empotrados en la muestra, obviándose así las posibles dificultades de su manejo durante la medición.

El método utilizado para medir la resistividad eléctrica de la muestra es el estándar de cuatro puntas. Se usó una fuente de corriente Keithley 225 y un nanovoltímetro Keithley 181. Las corrientes utilizadas fueron 1-10 mA. Para la medición de la temperatura se utilizó una termocupla de Pt-PtRh10 junto con un control de temperatura JUMO TROT 96.

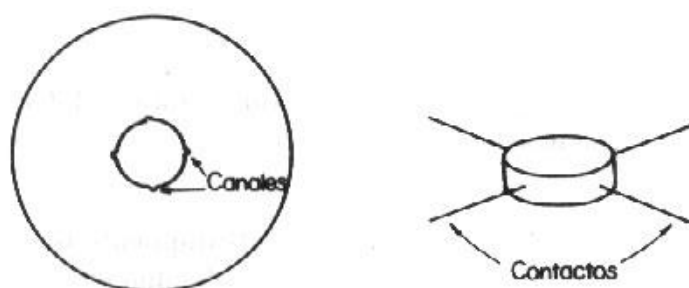
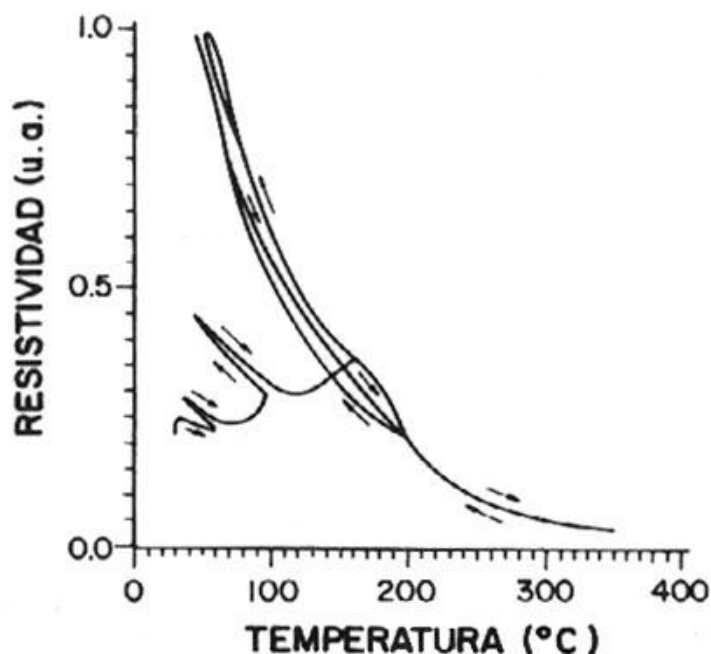


Figura 1. a) Vista superior del troquel. b) Geometría y disposición de los contactos

## Resultados

En la Figura 2 se observa el comportamiento de la resistividad con la temperatura en atmósfera de aire, para una muestra recocida durante 5 horas a  $930^\circ\text{C}$  y luego colocada a temperatura ambiente para su enfriamiento. Se expuso la muestra a varios ciclos de calentamiento y enfriamiento, resultando inicialmente la curva irreversible. A la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  la muestra se estabiliza, mostrando un comportamiento reversible en su resistividad.



**Figura 2.** Variación de la resistividad con la temperatura de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  en ciclos sucesivos de calentamiento y enfriamiento.

Una muestra de referencia, sometida a un tratamiento térmico idéntico al aplicado a la muestra con contactos, mostró inicialmente efecto Meissner a la temperatura de nitrógeno líquido. Posteriormente esta misma muestra calentada a  $180^\circ C$  durante una hora no presentó más efecto Meissner.

La Figura 3 representa la medida de la resistividad para temperaturas hasta de  $960^\circ C$  en atmósfera de aire (curva superior) y oxígeno (curva inferior). Se observa en esta figura una gran influencia del oxígeno a temperaturas superiores a  $500^\circ C$ . Para  $T > 500^\circ C$  la resistividad disminuye con el contenido de oxígeno del medio que rodea la muestra.

En cada una de las curvas de la Figura 3 aparece un pequeño pico localizado alrededor de  $900$  y  $920^\circ C$  para la curva superior (aire) y la curva inferior (oxígeno) respectivamente. En las dos curvas la resistividad tiene un comportamiento reversible con la temperatura.

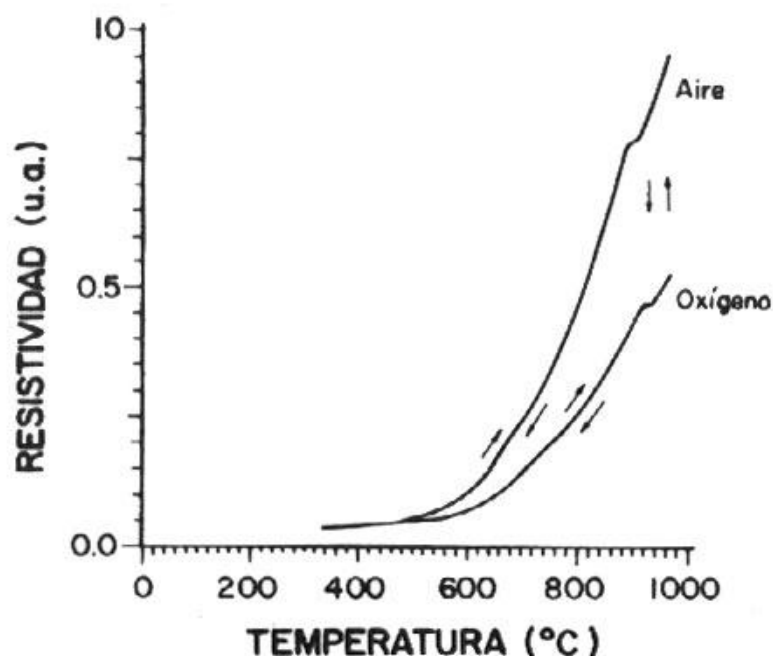


Figura 3. Variación de la resistividad con la temperatura de  $Y_2Cu_3O_{7-x}$  bajo atmósferas de aire y oxígeno.

### Discusión y Conclusiones

A diferencia de contactos a base de pegantes conductores o generados por presión, los cuales en general no garantizan estabilidad térmica por encima de  $500^\circ C$  y a su vez son mecánicamente frágiles, los contactos usados en el presente trabajo presentan las siguientes características:

1. Su estabilidad térmica resultó aceptable. De una parte el *Pt* a  $T \leq 1000^\circ C$  es suficientemente inerte y de otra parte los contactos quedaron prensados dentro de la muestra lo cual los aísla y protege del medio externo, que eventualmente pueda ser corrosivo. Después de finalizadas las medidas no se observó en los contactos ningún deterioro.
2. Su incorporación directa dentro de la muestra produjo contactos robustos mecánicamente, facilitando su manipulación y agilizando el proceso de medición.

Por otro lado, el comportamiento de la resistividad que muestra la Figura 2 puede ser explicado en términos de la solubilidad de oxígeno en la muestra. La máxima incorporación de oxígeno, en estas cerámicas, se produce entre 400 y 500°C [6], donde la cantidad de oxígeno incorporado depende del tiempo en que permanece la muestra a estas temperaturas. Debido al enfriamiento rápido de la muestra desde la temperatura de sinterizado hasta 200°C, se logra una baja concentración de oxígeno en ella. Esto conlleva a una concentración inicial de oxígeno no homogénea en toda la muestra, dando lugar a regiones con concentraciones locales de oxígeno altas, donde la superconductividad aparece por encima de 77 K. Sin embargo, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura en que se estabiliza la resistividad  $T < 200^\circ\text{C}$ , el oxígeno se homogeniza en la muestra sin que ésta incorpore más oxígeno del ambiente. Esto destruye las regiones de alta concentración de oxígeno, desapareciendo por este hecho la superconductividad por encima de 77 K, como se observó por medio del efecto Meissner mencionado anteriormente. Lo anterior está en pleno acuerdo con lo anotado por Shi et al [3], quienes con un procedimiento similar al descrito en este trabajo, obtuvieron muestras enfriadas rápidamente a 200°C, las cuales inicialmente presentaban superconductividad por encima de 77 K, pero que con el tiempo se iban degradando hasta perder sus características superconductoras.

La Figura 3 muestra, cómo a partir de 400°C la resistividad va a depender fuertemente del contenido de oxígeno en el medio que rodea la muestra, representando una respuesta de la concentración de oxígeno en ella. A temperaturas superiores a 500°C la resistividad varía apreciablemente dependiendo de la atmósfera utilizada. La resistividad cerca de 900°C bajo atmósfera de oxígeno representa un tercio menos de la obtenida en atmósfera de aire.

Se observa además, Figura 3, que alrededor de 400°C la resistividad en las dos curvas no presenta diferencias, lo cual implica que la concentración de oxígeno es comparable en ambos casos. Los resultados anteriores permiten sugerir una alternativa en la preparación de las muestras superconductoras de alta calidad: calentamiento continuo durante 10 a 15 horas a 400°C en una atmósfera de aire, después del sinterizado correspondiente a 930°C, ahorrándose así su tratamiento con oxígeno.

Los máximos que se observan en la Figura 3 alrededor de 900°C podrían relacionarse con resultados en la literatura, donde se reporta una transición conductor-aislante [1] y un cambio brusco en la densidad [7] de este material a temperaturas cercanas a 900°C. Lo anterior es objeto de estudio en

nuestro grupo y se incluirá en un trabajo posterior.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle y al Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD) quienes financiaron este trabajo.

### Referencias

- [1] Budhani, Sing-Mo, R.C., Tzenq, H., and Bunschah, R.F., *Phys. Rev. B*, 36, 8873 (1987).
- [2] Ohkubo, M., *Solid State Commun.*, 74, 785, (1990).
- [3] Shi, D., Capone II, D.W., Goretta, K.C., Zhang, K., and Gudey, G.T. *J. Appl. Phys.*, 63 (11), 5411 (1988).
- [4] Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q., Chu, C.W., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908, (1987).
- [5] Cava, R.J., Batlogg, B., Van Dover, R.B., Murphy, D.W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J.P., Rietman, E.A., Zuhurak, S.M., and Espinosa, G.P., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1676, (1987).
- [6] Gurvitch, M., and Fiory, A.T., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1337, (1987).
- [7] Sakai, H., Yoshida, M., and Matsuhiro, K., *Proceedings of the 1st International Symposium on Superconductivity (ISS'88)*, Nagoya, Japan, edited by K. Kitasawa and T. Ishiguro (Springer-Verlag, Tokyo, 1989), p. 287.