

Tesis de Posgrado

Conductividad térmica y desorden

Bekeris, Victoria Isabel

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bekeris, Victoria Isabel. (1990). Conductividad térmica y desorden. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2329_Bekeris.pdf

Cita tipo Chicago:

Bekeris, Victoria Isabel. "Conductividad térmica y desorden". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2329_Bekeris.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Conductividad térmica y desorden

Victoria I. Bekeris

Director : Dr. Manuel Nuñez Regueiro

Lugar de Trabajo : Laboratorio de Bajas Temperaturas, UBA.

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Abril 1990

2329
ef. 2

*A Alberto,
A Pablo y a Sol*

Índice

Introducción	1
Capítulo I	5
1.1 <i>La ecuación de difusión del calor</i>	5
1.2 <i>Principios de medición</i>	7
1.3 <i>Métodos dinámicos</i>	9
1) <i>Método dinámico a flujo constante</i>	9
2) <i>Método a diferencia de temperaturas constante</i>	16
1.4 <i>Método estacionario</i>	19
1.5 <i>Pérdidas de calor por radiación en una medición de conductividad térmica</i>	24
1) <i>Pantalla isotérmica</i>	26
2) <i>Pantalla homotérmica</i>	28
Capítulo II	32
11.1.1 <i>Detalles experimentales de la medición de conductividad térmica</i>	33
11.1.2 <i>Dispositivo experimental general</i>	34
11.1.3 <i>Método dinámico a dos terminales a flujo constante</i>	36
11.1.4 <i>Método estacionario a cuatro terminales</i>	38
11.1.5 <i>El montaje de las muestras de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$-y</i>	41
11.2 <i>El crióstato para la medición de conductividad térmica</i>	43
11.3 <i>El crióstato para la medición de resistividad eléctrica</i>	45
Capítulo III	47
111.1 <i>Conducción térmica por fonones</i>	48
a) <i>Dispersión de fonones contra bordes de grano</i>	
b) <i>Dispersión de fonones con defectos estáticos</i>	57
111.2 <i>Conducción térmica por electrones</i>	69

Capítulo IV	72
<i>IV.1 El compuesto $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$</i>	73
<i>IV.2 El carácter cerámico de las muestras</i>	77
<i>IV.3 Mediciones realizadas por otros investigadores</i>	82
<i>IV.4 La conductividad térmica en función del tamaño de grano</i>	85
<i>IV.4.1 Resultados de los ajustes</i>	94
<i>IV.5 La conductividad térmica en función del estado de oxigenación</i>	99
<i>IV.6 Discusión de los resultados</i>	106
Conclusiones	110
Referencias	113
Apéndice	118

Introducción

En abril de 1986 se reportó una transición superconductor por encima de 30 K en un compuesto de $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (Bednorz 1986). Este descubrimiento generó un enorme interés en la comunidad científica, porque abrió la posibilidad a un cambio cualitativo en las tecnologías de uso masivo, y porque presentó un nuevo problema para ser resuelto por la investigación básica: una condensación superconductor a temperaturas altas.

Desde entonces se han publicado centenares o tal vez miles de trabajos relacionados al tema y se han sintetizado nuevos compuestos. Para mencionar algunos, el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Cava 1987) con transición superconductor a aproximadamente 35 K, que es el objeto de este trabajo, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Wu 1987) y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Kwo 1988) con temperaturas críticas de 90 y 80 K, los compuestos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Maeda 1987) y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Tarascon 1988) con transiciones superconductoras en 85 y 110 K, los compuestos de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Sheng 1988) y $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hazen 1988) que presentan la transición en 100 y 125 K, el $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiCuO}_3$ (Cava 1988) con transición a 30 K. Cuando ya se daba por sentado que la superconductividad de alta T_c requería que los portadores fuesen agujeros, se sintetizaron otros, donde los electrones eran los portadores, como en los compuestos de

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Tokura 1989) y $\text{Nd}_{2-x-z}\text{Ce}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ (Akimitsu 1988) con transiciones en 24 y 30 K. Además de éstos, existe una gran variedad derivados con sustituciones parciales de algunos de sus componentes.

A pesar del enorme esfuerzo invertido por la comunidad científica, cuatro años después no se conoce todavía cual es la característica particular de estos sistemas que hace que tengan una temperatura crítica tan elevada. Una forma de determinar cuáles son los mecanismos involucrados en la transición superconductor, es conocer el estado fundamental y el espectro de las excitaciones.

Existe una gran variedad de técnicas experimentales que apuntan a determinar cuál es el espectro de las excitaciones presentes. Dentro de estas técnicas figuran las llamadas de transporte, como la conductividad térmica, la resistividad eléctrica, el efecto Hall, el efecto Seebeck, etc.

Por debajo de la temperatura crítica, aquellas técnicas que se basan en el transporte de portadores de carga, no pueden proveer información debido a la condensación superconductor. Sin embargo la conductividad térmica es aplicable y permite determinar cuales son los portadores de calor, aún si éstos fuesen cargas no condensadas, cuales son los centros de dispersión y como es la interacción entre ambos.

En este trabajo se estudió la conductividad térmica de muestras cerámicas de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ y en estado superconductor lejos de la transición. Las mediciones en otros compuestos superconductores (Nuñez Regueiro 1990), dan como resultado una conductividad térmica proporcional a T^3 cuando la dispersión de los portadores es contra bordes, y en T^2 cuando los procesos de transporte son intrínsecos, determinando así una dispersión contra excitaciones de

baja energía que pueden corresponder a desorden u otro tipo de excitaciones no conocidas, también modelizadas por sistemas a dos niveles.

En este trabajo fue necesario desarrollar un método apropiado de medición en el rango de temperaturas entre 1.5 y 15 K, y dado que no había acceso a muestras monocristalinas, hacer una sistemática que permitiera dilucidar la conductividad intrínseca, independiente de efectos debidos a la propia estructura cerámica. Para esto se estudiaron seis muestras fabricadas con diferentes tamaños de grano, entre 2 y 100 micrones.

Por otro lado, se sabe que el oxígeno es fundamental para la existencia de superconductividad en estos compuestos, que puede hasta inhibirse desoxigenando suficientemente las muestras. Las propiedades de transporte de carga dependen drásticamente del contenido de oxígeno (Osquiguil 1989), y para entender el rol del oxígeno en el transporte de calor, se midió una muestra en tres estados de oxigenación diferentes.

En el Capítulo I se describen las ecuaciones vinculadas a la conducción del calor en medios isótropos y los dos métodos dinámicos desarrollados, así como los detalles que permitieron optimizar un método estacionario convencional a cuatro terminales. Los métodos de medición desarrollados en este trabajo, permiten disponer de la técnica con una dispersión del 1% en el caso estacionario y del 6% en el caso dinámico.

El equipo y las técnicas experimentales se describen y discuten en el Capítulo II. En el Capítulo III, se presenta una descripción teórica de los mecanismos de conducción del calor que podrían explicar los resultados experimentales.

Los resultados de las mediciones y el análisis de los datos se presentan en el Capítulo IV y se concluye que, los únicos portadores son fonones, dispersados por fallas de apilamiento y por desorden modelizado como sistemas a dos niveles. El número de fallas de apilamiento por unidad de longitud está correlacionado con el grado de desoxigenación, mientras que el grado de desorden no depende de la cantidad de oxígeno. La dispersión contra bordes de grano es relevante para granos menores a 50 micrones.

Capítulo I

La conductividad térmica es una magnitud física que siempre se determina en forma indirecta. Como no es posible medir gradientes de temperatura ni flujos de calor por unidad de área, se la calcula a partir de los resultados de la medición de diferencias de temperatura, calores aplicados por unidad de tiempo y factores geométricos. Esto hace necesario integrar la ecuación de difusión del calor, que es una ecuación diferencial de segundo orden en el espacio y primer orden en el tiempo. La diversidad de geometrías, condiciones iniciales y de contorno proveen la diversidad de métodos de medición de conductividad térmica.

En lo que sigue, se considerará al medio homogéneo e isótropo y se precisará primero la ecuación de calor para describir algunos métodos de medición, en particular dos métodos dinámicos, y una mejora a un método estacionario desarrollados en este trabajo.

I.1 La ecuación de difusión del calor

La relación espacial entre el flujo de calor por unidad de área \mathbf{f} y la temperatura T está dada por

$$\mathbf{f} = - \lambda \nabla T \quad (I.1)$$

donde Λ es la conductividad térmica. Tanto el flujo como la temperatura pueden ser funciones del tiempo, por lo que se necesita de otra ecuación que exprese la conservación de la energía. Si no existen fuentes internas de calor, se reduce a

$$-\nabla \cdot \mathbf{f} = \rho C dT/dt \quad (1.2)$$

donde ρ es la densidad y C es la capacidad calorífica específica a volumen constante (en el caso de muestras sólidas, despreciando trabajos de volumen, C puede tomarse como a presión constante).

La relación entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura es la conductividad térmica, y la capacidad es la relación entre la variación temporal de la temperatura y la acumulación del flujo en un punto.

Combinando las dos ecuaciones se obtiene una ecuación para la temperatura

$$\nabla \cdot (\Lambda \nabla T) = \nabla \cdot \mathbf{f} = \rho C dT/dt \quad (1.3)$$

que para dependencias suaves de Λ con T , se escribe

$$(\Lambda / \rho C) \nabla \cdot (\nabla T) = dT/dt \quad (1.4)$$

En las mismas condiciones se obtiene para el flujo

$$(\Lambda / \rho C) \nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{f}) = df/dt \quad (1.5)$$

La Ec.1.4 es conocida como la ecuación de difusión del calor, donde queda definido el parámetro difusividad

$$\kappa = \Lambda / \rho C \quad (1.6)$$

Adimensionalizando las Ec.1.4 y 5, resulta un tiempo característico

$$\tau = L^2 / \kappa \quad (1.7)$$

donde L es la longitud de la muestra.

Una perturbación térmica se retrasa y amortigua a medida que avanza en un medio de difusividad finita. El tiempo característico depende de la difusividad y de la longitud de la muestra, y representa el orden de magnitud del tiempo que tarda un frente de calor en recorrer la muestra de un extremo al otro.

1.2 Principios de medición

La primer gran división en la clasificación de métodos de medición involucra la variable tiempo, y define dos categorías : métodos estacionarios y métodos dinámicos. Las siguientes subdivisiones contemplan el espacio, o sea la geometría de las isothermas, y proveen métodos de flujo axial, radial, etc.

(Parrott 1975)

En el régimen estacionario la temperatura y el flujo no son funciones del tiempo. En realidad esto ocurre en el límite del error experimental y depende del tiempo característico de la muestra, que suele ser una incógnita pues depende de la magnitud a medir. Al respecto, hemos desarrollado una forma de adquisición de datos que permite visualizar con sensibilidad cuando se está en régimen estacionario, que será descrito mas adelante.

En los métodos dinámicos en cambio, haciendo uso de la Ec.1.4, se determina por lo general la difusividad y hay que conocer la capacidad calorífica a partir de otro experimento, para poder determinar la conductividad térmica. Sin embargo hay formas de procesar la información de la variación de la temperatura con el tiempo, o del flujo, para determinar simultáneamente ambos

parámetros. Hemos desarrollado un método dinámico con esas características que será descrito mas adelante (Talpe 1987 b, Talpe 1990)

La elección del método depende de varios factores. La conductividad térmica es una magnitud física que presenta una enorme variación para distintos materiales y temperaturas. Por ejemplo, los metales puros conducen 10^6 veces mas que los aislantes amorfos. La magnitud de la conductividad térmica definirá las características del montaje experimental. Por ejemplo, si se mide una muestra muy conductora habrá que aplicar potencias altas para generar diferencias de temperatura medibles, lo que no es trivial. Si la muestra es aislante, los propios contactos eléctricos de los termómetros y calefactor, pueden cortocircuitar térmicamente la muestra.

Para elegir un método adecuado de medición hay que tener en cuenta la difusividad del material, y por lo tanto el rango de temperaturas de medición, porque el tiempo característico puede variar en varios órdenes de magnitud entre temperatura ambiente y temperaturas de helio líquido. Muestras de baja difusividad requieren de largos tiempos para entrar en régimen estacionario, lapso durante el cual hay que asegurar la regulación de temperatura y provisión de la fuente fría. En estos casos es conveniente el uso de un método dinámico que utiliza la información del régimen transitorio y acorta sensiblemente el tiempo de medición.

1.3 Métodos dinámicos

1) Método dinámico a flujo constante.

Considerando una barra de sección A y longitud L alineada con el eje x , si se desprecia el intercambio de calor a través de las superficies laterales y se toma como referencia la temperatura constante del extremo frío $x=0$, la temperatura de cualquier punto de la muestra en cualquier instante, será $v(x,t) = T(x,t) - T(0,t)$. Se aplica en $t = 0$ un flujo de calor constante F , que es el calor total disipado en el calefactor por unidad de tiempo y unidad de área. De esta manera la condición inicial es $v(x,0) = 0$ y las condiciones de contorno, $v(0,t) = 0$ y $-l(L,t) = F$.

La solución para la temperatura puede escribirse de dos formas alternativas, usando el parámetro $\tau = L^2 / \kappa$ definido mas arriba (Carslaw 1973)

$$v(x,t) = \frac{FL}{X} \left[\frac{x}{L} - \frac{\delta}{n^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \operatorname{sen}\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right) e^{-(2n+1)^2 (\pi/2)^2 t/\tau} \right] \quad (1.8)$$

$$v(x,t) = \frac{FL}{X} \sqrt{\frac{t}{\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[2 \operatorname{ierfc}\left[\frac{(2n+1) - x/L}{2 \sqrt{t/\tau}}\right] - 2 \operatorname{ierfc}\left[\frac{(2n+1) + x/L}{2 \sqrt{t/\tau}}\right] \right] \quad (1.9)$$

en función de la integral de la función error complementaria, donde la función error $\operatorname{erf}(z)$ es

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

y la función complementaria $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$, mientras que su integral es

$$\operatorname{ierfc}(z) = \int_0^z \operatorname{erfc}(y) dy$$

El flujo $f(x,t)$ se obtiene derivando estas expresiones según lo indica la Ec. I.1. Una imagen de $v(x,t)$ y de $f(x,t)$ se muestra en la Fig. I.1 a y b, donde se dibujó una línea cada 0.1τ y se dejó de dibujar cuando $v(L,t) > 0.95 V$, donde $V = F L / A$ es la diferencia de temperatura entre los extremos de la muestra en régimen estacionario. Para la temperatura, se observa una pendiente constante en $x = L$ (flujo constante en $x = L$, Ec. I.1) y se observa que v tiende más rápidamente a su valor final en los lugares de la muestra donde es mayor la curvatura de $v(x, t)$, tal como lo indica la Ec. I.4.

La Ec. I.9 es más útil para tiempos cortos pues la serie requiere de pocos términos, y en la Fig. I.2 se graficó $v(x,t)$ para $t \ll \tau$, una curva cada 0.001τ . Para tiempos largos es más útil la expresión de la Ec. I.8, pues converge rápidamente debido a los términos con exponenciales en t/τ .

Para un extremo de la muestra, $x = L$, si se limita la suma a un único término, $n = 0$, resulta

$$v(L, t) = V \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 t}{\tau}} \right) \quad (\text{I.10})$$

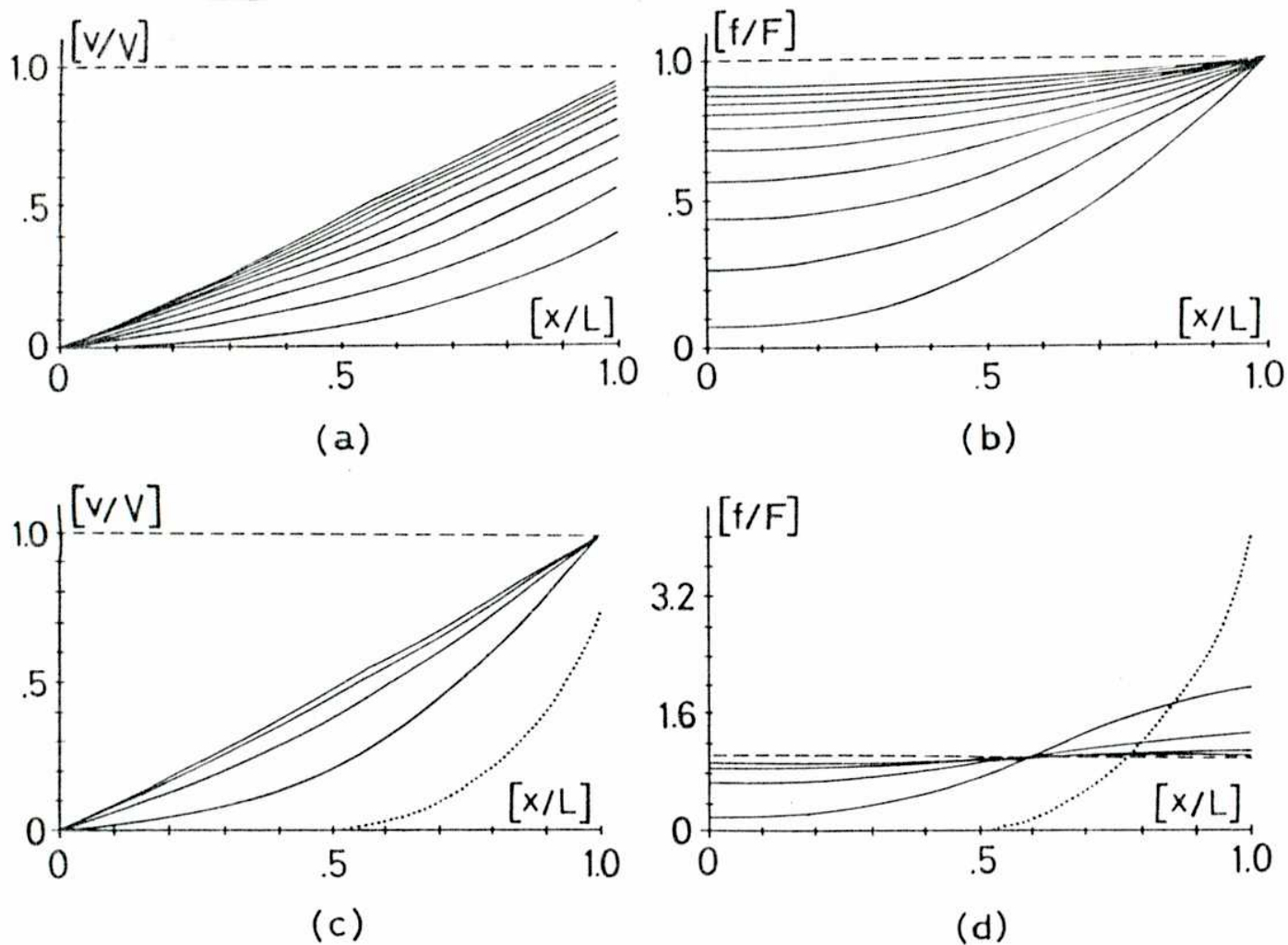


Figura 1.1 : Temperatura $v(x,t)$ y flujo $f(x,t)$ en una barra, en función del tiempo, para dos regímenes transitorios. En todos los casos, el extremo frío ($x = 0$) es la referencia, $v(0,t) = 0$, y la temperatura inicial de la barra es $v(x,0) = 0$. En el extremo frío, $x = L$, el flujo es constante para los casos 1 (a) y 1 (b), mientras que en los diagramas 1 (c) y 1 (d), lo que se mantiene constante es la temperatura en $x = L$. El tiempo es un parámetro, y se dibujó una línea cada 0.1τ , hasta que $v(L,t)$ (figura (a) y (c)) o $f(L,t)$ (figura (b) y (d)) lleguen al 95 % del valor en régimen estacionario, V o F respectivamente. La línea punteada se explica en el texto.

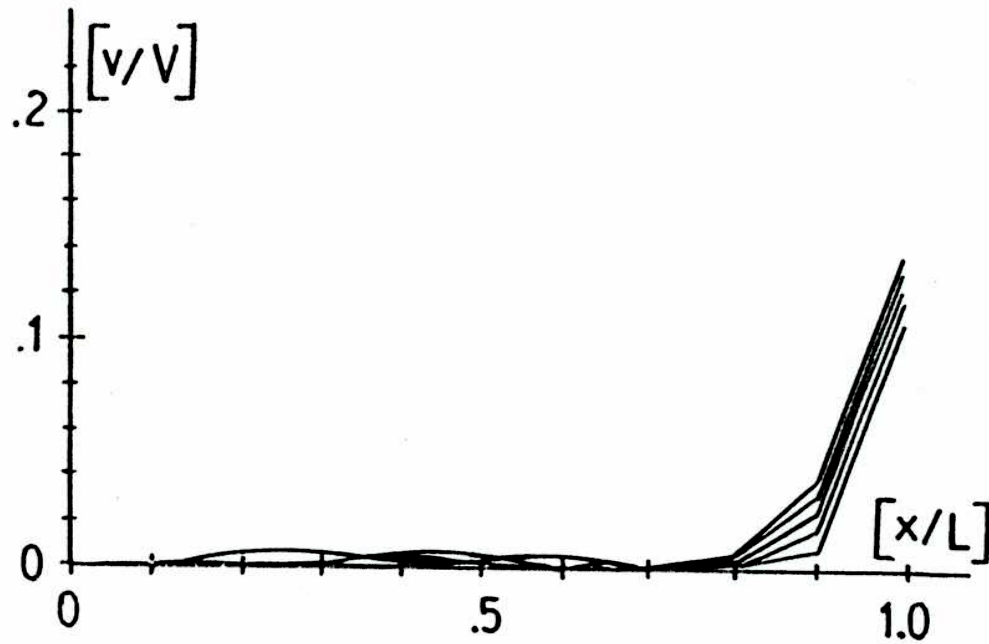


Figura I.2 : El perfil de temperatura $v(x,t)$ en el método a flujo constante, como en la figura I.1(a), pero para $t \ll \tau$. Se dibujó una línea cada 0.001τ .

Para $t > 0.15 \tau$, el error en la suma es menor que el 1 %.

Esta expresión para la temperatura relativa del extremo de la barra, permite determinar tanto la constante de tiempo τ como la temperatura relativa final V , y por lo tanto permite determinar no sólo el valor de la conductividad Λ sino también el de la capacidad ρC .

Suponiendo que se mide la temperatura de la muestra en $x = L$, lo que es lo mismo que la temperatura del calefactor (por ahora se desprecian las resistencias térmicas de contacto entre muestra y termómetro, pero se volverá a esta cuestión mas adelante), y que el extremo frío está a $v(0,t) = 0$, es inmediato ver que el logaritmo de la derivada temporal de la temperatura (Ec I.10) es :

$$\ln \left(\frac{\partial v(L,t)}{\partial t} \right) = \ln \left(\frac{2V}{\tau} \right) - \left[\frac{\pi}{2} \right]^2 \frac{t}{\tau} \quad (I.11)$$

resultando una relación lineal entre el logaritmo de la derivada temporal de la temperatura y el tiempo. De la pendiente se obtiene τ y de la ordenada al origen se despeja V , que no es otra cosa que la diferencia de temperatura en régimen estacionario. En ese régimen, $-f(x, \infty) = F$ para todo x , y por lo tanto la temperatura es una función lineal de la posición, o sea

$$v(x, \infty) = V x / L \quad (I.12)$$

$$-f(x, \infty) = F = \Lambda V / L \quad (I.13)$$

Usando las ecuaciones I.6 y I.13 se obtiene Λ y ρC .

Haciendo esto se habría medido Λ y ρC a "dos terminales"; sin embargo hay algunos inconvenientes a resolver. El primero consiste en que la expresión usada para obtener τ y V es sólo válida para $t > 0.15 \tau$, y justamente

no se conoce τ . Si se toman todos los datos de $v(L,t)$ desde $t=0$, se puede evaluar un tiempo característico τ' , lo que permitirá tomar sólo los datos para $t > \tau'$ y recalcular τ en forma iterativa, o bien tomar sólo los datos que caen sobre una recta para efectuar los cálculos de Δ y ρC . En el Capítulo II, se describe la implementación del método, y en la Fig. II.2, se presentan los datos de una medición, donde queda claro el régimen lineal del $\ln (dv(L,t)/dt)$.

El siguiente inconveniente surge si existen resistencias térmicas entre la muestra y los termómetros, uno adosado al extremo en que se genera el flujo de calor, y el otro al portamuestras, que es la referencia. Estas resistencias térmicas presentan efectos diferentes, porque una de las condiciones de contorno es que el flujo es constante en $x=L$, y no en $x=0$, donde la condición es $v=0$.

Se analizará en primer lugar el caso de una resistencia térmica entre el termómetro $v_t(L,t)$ y el extremo caliente de la muestra $v_m(L,t)$. Haciendo la analogía con un circuito eléctrico, correspondiente a una resistencia R en serie con una impedancia Z por las que circula una corriente eléctrica I , el voltaje sobre Z en el régimen transitorio es el de todo el sistema a menos de una constante $I.R$. En el sistema térmico, el valor sentido por el termómetro será mayor que la temperatura de la muestra, valiendo

$$v_t(L,t) = v_m(L,t) + \Delta v_L = v_m(L,t) + \frac{\pi R^2 F}{\Gamma_L} \quad (I.14)$$

donde Γ_L es la conductancia térmica del contacto, que es independiente del tiempo, salvo para $t \ll \tau$, cuando la pequeña capacidad del sistema termóme-

tro - calefactor provoca alguna desviación. Se puede expresar también a la diferencia de temperatura $\Delta V_L = (\Gamma_m/\Gamma_L) V$ donde Γ_m es la conductancia de la muestra. Por lo tanto, como la diferencia de temperaturas entre termómetro y muestra es una constante para $t > 0.15 \tau$, esto no afectará a la derivada temporal ni a su logaritmo, y por lo tanto esta resistencia de contacto no introduce error en el método.

En cambio, la resistencia entre la fuente fría y la muestra genera una diferencia de temperatura variable porque el flujo que la atraviesa es variable en el tiempo, como se ilustró en la Fig. 1.1b. El flujo se calcula a partir de las ecuaciones 1.1 y 1.8, y la diferencia de temperatura generada es el flujo de calor total A.F, dividido por la conductancia del contacto Γ_0 resultando

$$\Delta V_0 = \frac{\Gamma_m}{\Gamma_0} V \left(1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 t}{4 \tau}} \right) \quad (1.15)$$

donde se ve claramente que es una función del tiempo, que altera el valor de la derivada de la temperatura del termómetro.

La expresión final que interesa, es entonces

$$\ln \left(\frac{\partial V_t}{\partial t} \right) = \ln \left[\left(\frac{2V}{\tau} \right) \left(1 + \frac{\pi}{2} \frac{\Gamma_m}{\Gamma_0} \right) \right] - \frac{\pi^2 t}{4 \tau} \quad (1.16)$$

y se determina τ en forma iterativa como se indicó mas arriba.

Este método a dos terminales por lo tanto, permite medir el τ de la muestra y calcular V , y por lo tanto la conductividad Λ , cuando la corrección Γ_m/Γ_0 es pequeña.

Es interesante hacer notar que en este método, basta con tomar datos de $v_t(L,t)$ durante un lapso menor que el propio tiempo característico, lo que hace muy ágil la medición para muestras de baja difusividad. En el próximo capítulo se ilustrará con un ejemplo la implementación de este método.

A título informativo, existen otras maneras de procesar la información contenida en la Ec. I.10 (Flummer 1962, Hamarthy 1964) que proveen el valor de la difusividad κ .

2) Método a diferencia de temperaturas constante

Se puede aplicar un flujo de calor en un extremo de la muestra de modo que su temperatura permanezca constante, mientras que la temperatura de la otra cara permanece a su valor inicial que será tomado como referencia :

$$v(0,t) = 0 \quad \text{y} \quad v(L,t) = V \quad (\text{I. 17})$$

En un experimento en que la condición inicial es $v(x,0) = 0$, esto se logra con un sistema realimentado, pero no se puede lograr la condición instantáneamente, pues requeriría de un flujo inicial infinito. Lo que puede hacerse es aplicar la potencia máxima disponible al calefactor durante cierto lapso, hasta que $v(L,t) = V$, y luego la potencia se reduce paulatinamente manteniendo $v(L,t) = V$, hasta que el flujo final se hace igual a $F = \Lambda V/L$.

Si la potencia máxima disponible es $N.F$, con $N > 1$, las condiciones iniciales y de contorno son

$$v(x,0) = 0; \quad v(0,t) = 0; \quad -f(L,t) = N.F \quad (\text{I. 18})$$

como en el método anterior. Al cabo de un tiempo t_1 , $v(L, t_1) = V$, y en ese instante se tendrá un perfil de temperaturas $v(x, t_1) = g(x)$. Esta pasará a ser

la condición inicial, y la Ec.I.17 seguirá representando las condiciones de contorno. Utilizando la expresión del método anterior para tiempos cortos, y si se elige N suficientemente grande como para que $v(L,t) = V$ antes de 0.03τ , resulta:

$$g(x) = v(x, t_1) = \frac{N F L}{\Lambda} \sqrt{\frac{t_1}{\tau}} 2 \operatorname{ierfc} \left[\left(1 - \frac{x}{L}\right) / 2 \sqrt{t_1 / \tau} \right] \quad (1.19)$$

Como $N F L / \Lambda = N V$, resulta que t_1 verifica

$$\sqrt{t_1 / \tau} = 1 / (2 N \operatorname{ierfc} 0) = \sqrt{\pi} / 2 N \quad (1.20)$$

Conocida la expresión para la condición inicial $g(x)$ y t_1 , se analiza el caso con las condiciones de contorno dadas por la Ec.I.17, y como interesa el comportamiento final del flujo $f(L,t)$, se elige una expresión adecuada a tiempos largos. La solución (Carslaw 1973) es

$$v(x,t) = V \left(\frac{x}{L} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) e^{-\frac{n^2 \pi^2 t}{\tau}} \left[\frac{(-1)^{n+1}}{n\pi} - G(N,n) \right] \right) \quad (1.21)$$

donde

$$G(N,n) = \sqrt{\pi} \int_0^1 \operatorname{ierfc}[(1-z)N/\sqrt{\pi}] \operatorname{sen}(n\pi z) dz \quad (1.22)$$

En $G(N,n)$ aparece el efecto del flujo inicial. Para $N > 5$, la función $G(N,n)$ es menor que 10^{-4} .

Si se desprecian los términos de la serie, como en el método anterior, para $n > 1$ cuando $t > 0.15 \tau$,

$$v(x,t) = V \left(\frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) e^{-\pi^2 t / \tau} \right); t > 0.15 \tau; t_1 < 0.03 \tau \quad (I.23)$$

y para el flujo, usando las Ec. I.1 y I.23

$$-f(x,t) = F \left(1 - 2 \cos \left(\frac{\pi x}{L} \right) e^{-\pi^2 t / \tau} \right) \quad (I.24)$$

En la Fig.I.1c y 1d, se dibujó una línea cada 0.1τ con $N = 5$. La línea punteada para $t = 0.02 \tau$ indica la situación anterior a t_1 . Se observa que la temperatura de la cara caliente de la muestra, que a menos de la resistencia de contacto, es lo que se mide, tiende mucho más rápido al valor final que en el método a flujo constante. Para medir la conductividad térmica, hay que medir en este caso $-f(L,t)$, o sea el flujo necesario para mantener $v(L,t) = V$:

$$-f(L,t) = F \left(1 + 2 e^{-\pi^2 t / \tau} \right) \quad (I.25)$$

De esta expresión puede nuevamente graficarse el $\ln(df/dt)$, para obtener de la pendiente el valor de τ y de la ordenada el valor de F y por lo tanto la conductividad térmica $\Lambda = F L / V$.

Este método es aparentemente más atractivo que el anterior, pues es más rápida la llegada al régimen estacionario como se muestra en la Fig.I.3. Sin embargo, existe un inconveniente serio para su aplicación, que consiste en que no es sencillo desacoplar el sistema térmico del sistema de control, con lo

que el tiempo característico que se mide, incluye el de ambos sistemas. Esto merece un estudio detallado para poder acceder a la información del tiempo característico del sistema térmico (Talpe 1987)

I.4 Método estacionario

Se analizará el caso de flujo axial en una barra de longitud L y sección A sometida a la aplicación de un flujo de calor F constante en uno de sus extremos, $x = L$, durante un tiempo $t \gg \tau$, de tal modo de haber establecido el régimen estacionario. Por lo tanto, para $0 < x < L$ se tiene, para la temperatura T de la barra, según la Ec. I.12 y 13

$$T(x, \infty) = F x / \Lambda + T(0, \infty) \quad (I.26)$$

Luego, la conductividad térmica Λ puede evaluarse en función de las temperaturas de dos puntos x_1 y x_2 de la muestra

$$\Lambda = \frac{F(x_2 - x_1)}{T(x_2, \infty) - T(x_1, \infty)} \quad (I.27)$$

De esta manera, colocando dos termómetros en posiciones x_1 y x_2 y midiendo la diferencia de temperatura entre ambos al aplicar el flujo F , se evalúa Λ .

Hay que tener en cuenta ciertos detalles en una medición real, que pueden ser fuentes de error. Por un lado debe realizarse una correcta medi-

ción de la temperatura mediante termómetros estables, de buena sensibilidad y repetibilidad. La potencia disipada en los termómetros debido a la corriente de alimentación de éstos, debe ser varios órdenes de magnitud menor que la potencia (F.A) que atraviesa la muestra, asegurando así además que las resistencias de contacto entre éstos y la muestra no afectarán la medición. Por otro lado, existen flujos de calor parásitos a través de los alambres de conexión eléctrica de los termómetros y calefactor que en un extremo están fijados a la temperatura del portamuestra para evitar entradas de calor desde ambiente, y por radiación desde el entorno. Por lo tanto, la potencia total P que atraviesa la muestra es la suma de la potencia eléctrica P_e provista por el calefactor y la proveniente de fuentes parásitas, ΔP .

Se usó un método (Locatelli 1975) que permite descontar los calores parásitos que no dependen de que el calefactor esté entregando calor o no, y que permite realizar la medición de diferencia de temperatura con un único termómetro, reduciendo el error al de la derivada de la calibración y no al absoluto. La descripción del método es la siguiente: Primero se estabiliza la temperatura del portamuestras a la temperatura de medición, luego se enciende el calefactor que entrega una potencia P_e y por lo tanto un flujo que es la potencia por unidad de área. Alcanzado el régimen estacionario, se miden las temperaturas $T(x_1, \infty)$ y $T(x_2, \infty)$ como se esquematiza en la Fig.1.4. El paso siguiente consiste en apagar el calefactor y regular la temperatura del portamuestra de tal modo que en x_1 la temperatura siga valiendo $T(x_1, \infty)$. Una vez en régimen estacionario, se mide $T'(x_1, \infty) = T(x_1, \infty)$ y $T'(x_2, \infty)$. La conductividad térmica se obtiene mediante las siguientes ecuaciones

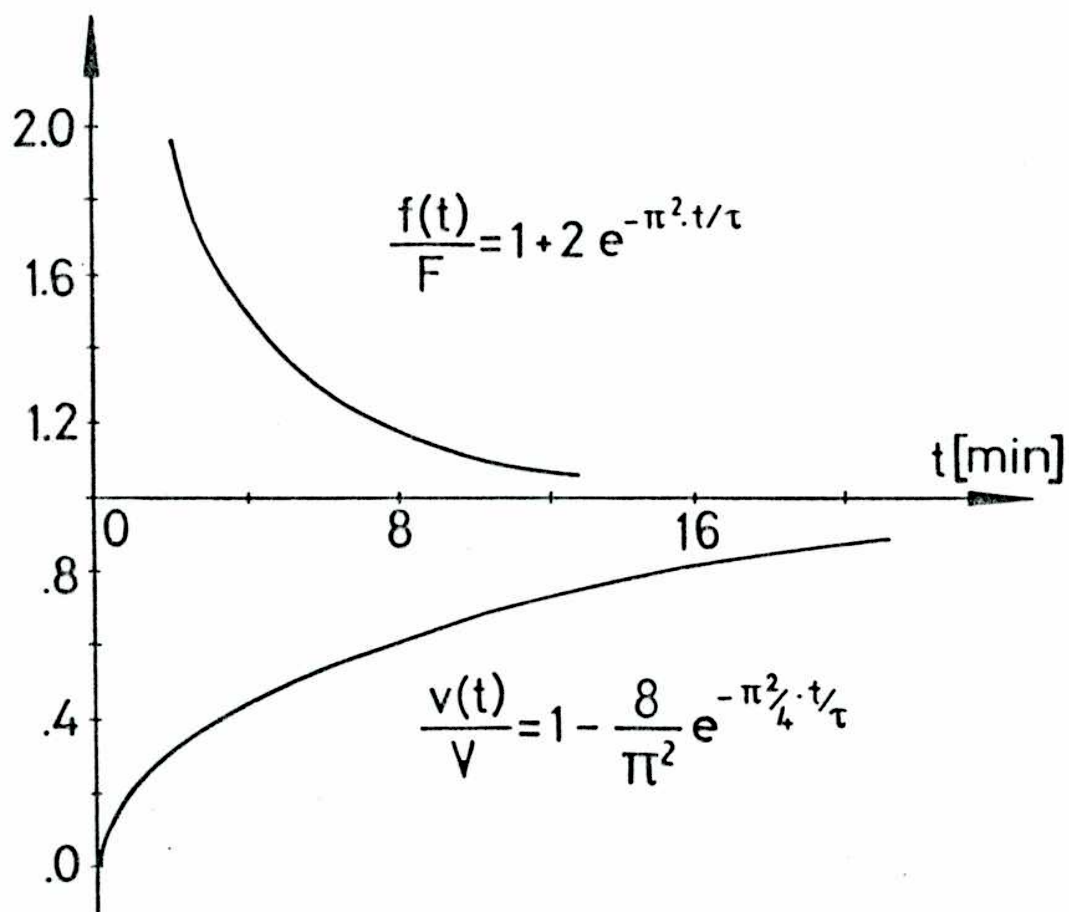


Figura I.3 : Temperatura en función del tiempo en el método a flujo constante (curva inferior) y flujo en función del tiempo en el método a diferencia de temperatura constante (curva superior). Se observa que en el último caso, se arriba al régimen estacionario en menor tiempo.

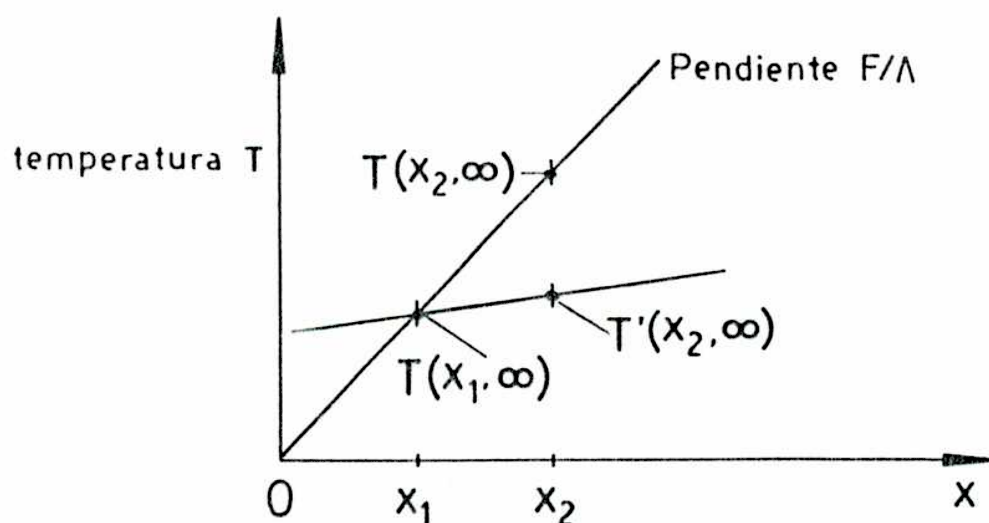
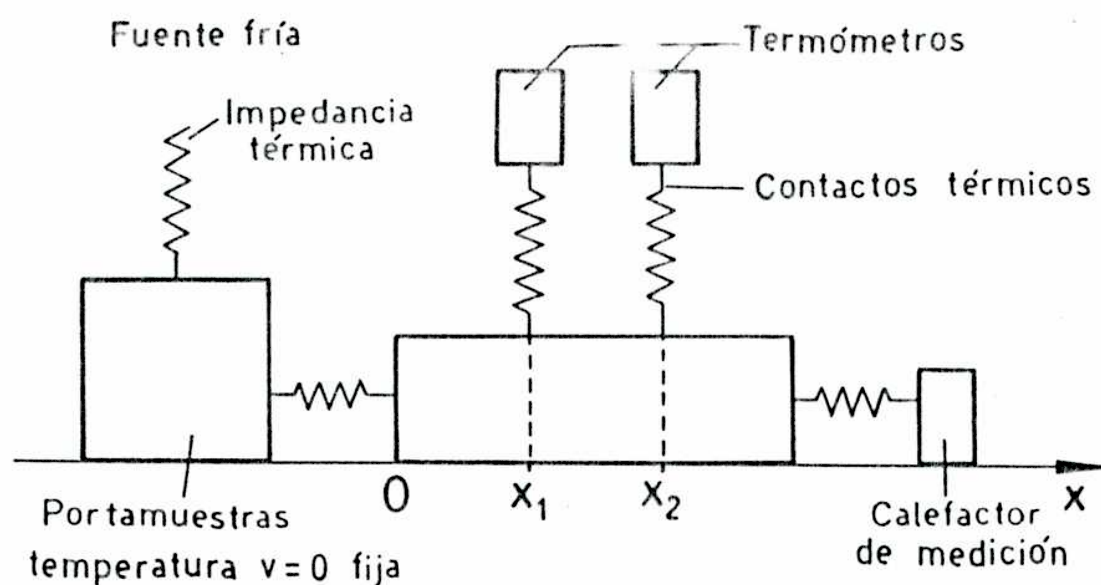


Figura I.4: Medición en régimen estacionario a cuatro terminales. El calefactor se conecta en $x = L$, y la fuente fría en $x = 0$. Se sensa temperatura en dos puntos de la muestra x_1 y x_2 . El perfil de temperaturas es lineal. Para descontar potencias espúreas y para usar un único termómetro en la determinación de V , se mide en régimen estacionario con un flujo aplicado F y con F nulo, pero manteniendo constante la temperatura en x_1 , como se describe en detalle en el texto.

$$P_e + \Delta P = \Lambda \cdot A \cdot \left[\frac{T(x_2, \infty) - T(x_1, \infty)}{x_2 - x_1} \right] \quad (1.28)$$

$$\Delta P = \Lambda \cdot A \cdot \left[\frac{T'(x_2, \infty) - T'(x_1, \infty)}{x_2 - x_1} \right] \quad (1.29)$$

Restando miembro a miembro, se obtiene

$$\Lambda = \frac{P_e (x_2 - x_1)}{A \cdot [T(x_2, \infty) - T'(x_2, \infty)]} \quad (1.30)$$

El método estacionario presenta un inconveniente serio para muestras de baja difusividad. Los tiempos necesarios para alcanzar el régimen estacionario pueden ser de horas. Para polímeros orgánicos amorfos con difusividad del orden de $0.001 \text{ cm}^2/\text{seg}$, una medición de conductividad térmica a una temperatura mayor que 10 K , es de por lo menos dos horas de duración. Esto impone requerimientos sobre el sistema de medición: autonomía y regulación en temperatura por debajo del error experimental durante ese lapso.

La determinación que se ha arribado al régimen estacionario es una cuestión central en la implementación de este método. Se ha desarrollado, mediante la adquisición automática de datos, un método para visualizar en pantalla la variación de la temperatura en tiempo real, y poder distinguir clara-

mente los diferentes regímenes. En el próximo capítulo se describirá en detalle esta mejora al método.

1.5 Pérdidas de calor por radiación en una medición de conductividad térmica

En una medición de conductividad térmica, las pérdidas de calor por radiación son fuentes de error. Por ejemplo, si la muestra está rodeada por una pantalla a la temperatura del extremo frío, parte del calor suministrado a la muestra por medio del calefactor, es entregado al medio en forma distribuida como intercambio radiativo. En este caso, se calculará una conductividad térmica mayor a la real si no se toman los recaudos para reducir las pérdidas o calcular las correcciones. Para calcular las correcciones hay que tener en cuenta que en una medición a régimen estacionario, la conductividad se calcula a partir del flujo entregado y la diferencia de temperatura ΔT entre dos puntos de la muestra Δx , ya que como el perfil es lineal, el gradiente dT/dx es igual a $\Delta T / \Delta x$. Es la linealidad de $T(x)$ la que resuelve la imposibilidad de medir gradientes. En el caso en que la muestra intercambia calor con el entorno, el perfil deja de ser lineal, es mas, en general no puede calcularse analíticamente en forma exacta, y la diferencia de temperaturas medida no provee la información necesaria para evaluar la conductividad. Lo que se hace en estos casos, es reducir las pérdidas por medio de pantallas de radiación, y estimar el gradiente dT/dx en algún punto de la muestra en el que se conozca el valor del flujo.

Se describirán a continuación dos casos en que se reducen las pérdidas de radiación por medio de pantallas. El primero es convencional, y se rodea la muestra con una pantalla isotérmica a la temperatura del extremo frío de la muestra. Aún así, para una muestra de conductividad $\approx 2 \text{ mW/K cm}$, longitud $L = 3 \text{ cm}$ y diámetro $\phi = 1 \text{ cm}$, a temperaturas del orden de 200 K , el error cometido en la medición es del 15% . El segundo, desarrollado en este trabajo, consiste en usar una pantalla, denominada homotérmica, con el mismo perfil de temperaturas que el de la muestra, que como se verá mas adelante, reduce en dos órdenes de magnitud las perturbaciones.

De la Ec. I. 1

$$\Lambda = \frac{-f(x)}{dT/dx} = \frac{F}{[dT(x)/dx]_{x=L}} = \frac{F}{\Delta T/L} \quad (1.31)$$

Si existen fuentes adicionales de calor, se define una conductividad aparente

$$\Lambda_{sp} = \frac{F}{\Delta T/L} \quad (1.32)$$

que es el parámetro accesible a la medición. Cuando el perfil de temperaturas no es lineal, $\Lambda_{sp} \neq \Lambda$ pues

$$\left[\frac{dT}{dx} \right]_{x=L} \neq \frac{\Delta T}{L} \rightarrow \Lambda = \frac{F}{[dT/dx]_{x=L}} \neq \Lambda_{sp} = \frac{F}{\Delta T/L} \quad (1.33)$$

Por lo tanto, una estimación del error cometido al despreciar las pérdidas de radiación es

$$\frac{\Lambda_{sp}}{\Lambda} = \frac{(dT/dx)_{x=L}}{\Delta T/L} \quad (1.34)$$

Se analizará el intercambio con una pantalla isotérmica en primer lugar y luego con una pantalla homotérmica, ambas coaxiales con la muestra. El intercambio de calor a través de las caras planas de la muestra puede evitarse con una geometría adecuada (Talpe 1987). Si el flujo de calor intercambiado es mucho menor que el suministrado a la muestra, el gradiente de temperatura radial será menor que el de la dirección axial, por lo que es válido un tratamiento unidimensional. En un experimento, las dimensiones típicas serán muestras de 2 cm de largo y 0.25 cm de radio, o sea geometrías donde $R \ll L$.

1) Pantalla isotérmica

Se estudiará en este párrafo el intercambio lateral de calor entre una muestra cilíndrica de radio R y longitud L , y una pantalla coaxial con ésta, de radio $R+d$. La pantalla es isotérmica y está a temperatura $T_p(x) = T(x=0)$.

Para calcular el flujo de calor u intercambiado, se supone un perfil lineal en la temperatura, $T_m(x) = T(0) + \theta x$. La aproximación será buena si este flujo es mucho menor que el de medición. Este problema puede resolverse sin embargo en forma exacta (Sanchez 1988)

Como $d \ll R$, se aproxima muestra y pantalla por planos paralelos infinitos. En un cálculo a primer orden, considerando solamente el intercambio radiativo entre los elementos enfrentados de superficie de la pantalla y la muestra, se obtiene una ganancia neta de calor $dq(x)$ por unidad de longitud dx . En

la aproximación unidimensional, el flujo de calor correspondiente $dq(x)/\pi R^2 = df(x)$ es la variación del flujo axial de la muestra. Para $\theta L \ll T(0)$, con $\theta = (T(L) - T(0))/L$ resulta

$$-\frac{dq(x)}{dx} = 2\pi R e \sigma (T_p^4(x) - T_m^4(x)) \approx 8\pi R e \sigma \theta x T^3(L/2) \quad (1.35)$$

donde e es la emisividad efectiva entre muestra y pantalla, $e^{-1} = e_p^{-1} + e_m^{-1} - 1$; σ es la constante de Stephan Boltzman, $\sigma = 5.12 \text{ pW/K}^4 \text{ cm}$.

Con la expresión de $dq(x)/dx$ se puede calcular el error en la conductividad como $(\Lambda_{ap} - \Lambda) / \Lambda$. A partir de la relación entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura, de la Ec 1.1 y considerando que el flujo en x es el entregado por el calefactor en $x = L$ menos todo lo perdido en el tramo $x-L$, se tiene

$$-f(x) = F - \int_x^L \frac{dq(x)}{dx_1} \frac{1}{\pi R^2} dx_1 \quad (1.36)$$

y resulta inmediato que

$$\frac{\Lambda_{ap} - \Lambda}{\Lambda} = -\frac{1}{\Delta T \pi R^2 \Lambda} \int_0^L \int_x^L \frac{dq(x)}{dx_1} dx_1 dx \quad (1.37)$$

con $\Delta T = \theta L$.

De las Ecuaciones 1.35 y 1.37 se obtiene para el error en la conductividad térmica:

$$\frac{\Delta_{ap} - \Delta}{\Delta} = \frac{e \beta^2}{3} \quad (1.38)$$

donde

$$\beta^2 = 8 \sigma [T(L/2)]^3 \frac{L^2}{\Delta R} \quad (1.39)$$

Es fácil ver que β^2 es la relación entre el flujo de calor por radiación hacia una pantalla isotérmica desde una muestra también isotérmica a una temperatura $\Delta T = \theta L$ mas elevada con emisividad efectiva 1, y el flujo que en ausencia de radiación generaría esa diferencia ΔT a lo largo de la muestra

2) Pantalla homotérmica

Si se considera la aproximación usada en el caso anterior, o sea el intercambio radiativo solamente entre elementos de superficie enfrentados de la pantalla y la muestra, el intercambio de calor es nulo.

Por lo tanto hay que hacer una aproximación a orden superior para calcular el intercambio radiativo. Este cálculo se ha hecho en detalle (Sanchez 1988) en la aproximación de flujo unidimensional, integrando cuidadosamente el intercambio radiativo suponiendo que las superficies son radiadores o reflectores difusos, lo que hace posible el uso de la ley del coseno de Lambert.

Definiendo por comodidad el origen de coordenadas de forma que el extremo frío es $x = -L/2$ y el caliente $x = L/2$, se considera que para $x > L/2$ y $x < -L/2$ las temperaturas permanecen constantes e iguales a las de los extremos. Si la distancia d entre muestra y pantalla es mucho menor que el radio R de la muestra, se puede utilizar la geometría de dos planos paralelos infinitos con temperaturas $T_p(x) = T_m(x) = T(0) + \theta x'$ con $x=x'$ en el intervalo $-L/2 < x < L/2$ y $x' = -L/2$ y $x' = L/2$ fuera del intervalo. Además si la diferencia de temperatura entre los extremos es menor que la temperatura media, $T^4(x) = T^4(0) + 4 \theta T^3(0) x'$.

Del cálculo realizado en la referencia citada resultó, considerando a la muestra un cuerpo negro y a la pantalla de emisividad e ,

$$\frac{dq(x)}{dx} = \delta \pi R \theta e \sigma T^3(0) \alpha_1(x/d) \quad (1.40)$$

donde

$$\alpha_1(z) = e \alpha(z) + (1-e) \int_{-\infty}^{\infty} 1/2 \alpha(z') [1 + (z-z')^2]^{-3/2} dz' \quad (1.41)$$

y

$$\alpha(z) = 1/2 [1 + (\lambda+z)^2]^{1/2} - 1/2 [1 + (\lambda-z)^2]^{1/2} - z \quad (1.42)$$

donde $\lambda = L/d$. Para una pantalla de emisividad 1, la ecuación anterior se integra con facilidad si se supone $\lambda \gg 1$.

El error resulta para este caso

$$\frac{\lambda_{ap} - \lambda}{\lambda} = \left[\frac{\beta}{2\lambda} \right]^2 (\ln 4\lambda - 3/4) \quad (1.43)$$

Para valores típicos de $\lambda = L/d = 25$, el error es un factor 200 veces menor que para el caso de una pantalla isotérmica a la temperatura del extremo frío de la muestra (Ec.1.38).

En la Fig.1.5 se presentan los resultados de una medición para una muestra de polimetilmetacrilato en el rango de temperaturas de aire líquido (Sanchez 1988). Se midió la conductividad térmica con pantalla isotérmica y homotérmica para comparar los resultados. Debe notarse que en el arreglo experimental usado no consistió en un arreglo simétrico de dos muestras idénticas, entre las que se coloca el calefactor, sino un montaje simple, por lo que las pérdidas de radiación desde el calefactor eran importantes, generando una diferencia notoria en el uso de ambas pantallas. En la figura también se presentan los datos de otros investigadores (Cahill 1987), que usaron un método de alterna para reducir el tamaño de la muestra sujeta a un gradiente - lo que reduce las pérdidas por radiación- y que concuerdan satisfactoriamente con los datos obtenidos para la pantalla homotérmica.

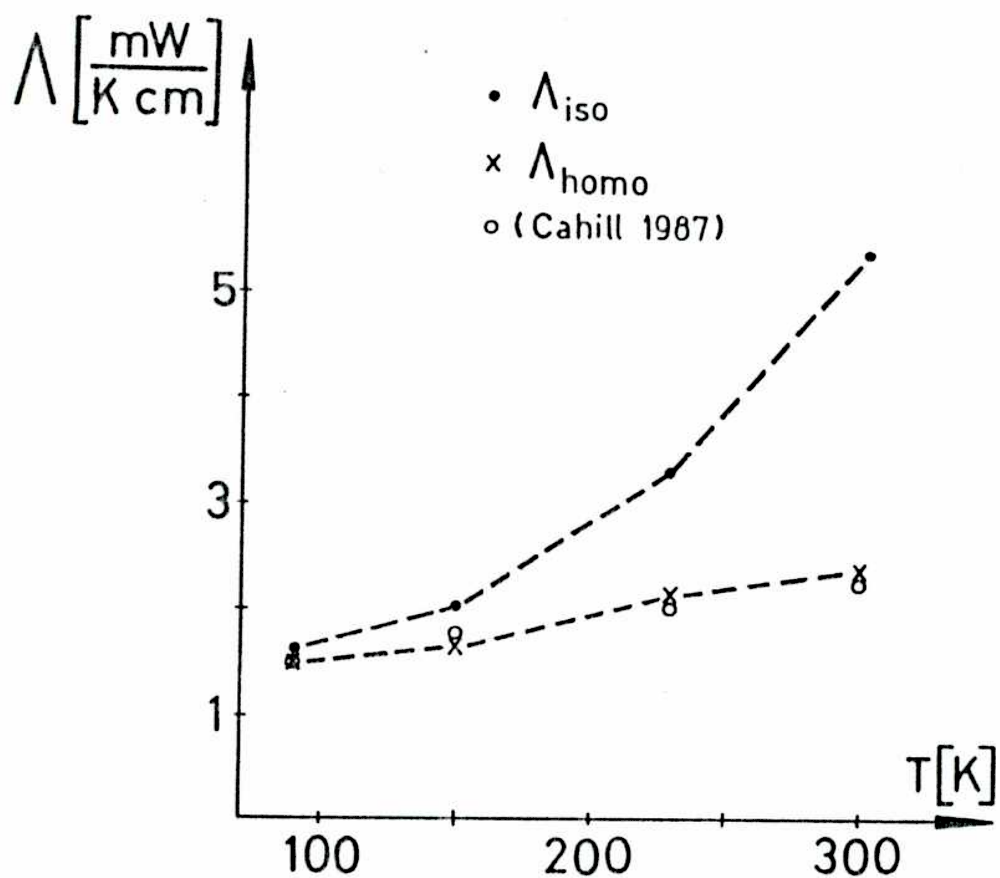


Figura 1.5 : La conductividad térmica del polimetilmetacrilato comercial, medida con el uso de una pantalla isotérmica (•) y homotérmica (×) y datos según Cahill 1987 (○) que usó un método de alterna para disminuir las pérdidas por radiación. La línea punteada no representa resultados experimentales, se trazó por razones de claridad.

Capítulo II

Se describirán a continuación las técnicas y arreglos experimentales utilizados. Se estudiaron en detalle dos métodos de medición de conductividad térmica: un método dinámico a dos terminales y un método estacionario a cuatro terminales.

Este estudio se hizo sobre muestras de baja difusividad (del orden de $0.001 \text{ cm}^2/\text{seg}$) porque requieren optimización en el montaje, y porque los tiempos característicos, que son del orden de los minutos, son adecuados para la adquisición y procesamiento de los datos. Los resultados obtenidos permitieron elegir, como se verá mas adelante, el método estacionario a cuatro terminales para la medición de la conductividad térmica del $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ -y, que es el objeto de esta investigación.

Se describirán primero las dos técnicas y en la Sección II.2 el crióstato utilizado. En la Sección II.3, se describirá el arreglo experimental para la medición de resistividad eléctrica, con que se caracterizó de la transición superconductora de las muestras.

II.1 Detalles experimentales de la medición de conductividad térmica.

En una medición de conductividad térmica la muestra está conectada térmicamente a un portamuestras, cuya temperatura se controla y define la temperatura de medición. Además de los contactos termométricos, hay que adosar un calefactor que provea el flujo de calor para generar el gradiente térmico. Todos estos elementos distorsionan el circuito térmico propio de la muestra, y si ésta es de baja conductividad se debe tener especial cuidado en no cortocircuitarla térmicamente a través de los contactos eléctricos de los termómetros y calefactor, que en un extremo se anclan a la temperatura del mismo portamuestras para evitar ingresos de calor desde el conexionado externo del ambiente (ver Apéndice).

Otro aspecto a tener en cuenta en el montaje, son las resistencias térmicas de contacto, que se hacen mas apreciables a bajas temperaturas. Los termómetros deben tener baja disipación para no perturbar el flujo proveniente del calefactor de medición, y para garantizar que no exista autocalentamiento.

En una medición dinámica, además es esencial no agregar capacidades caloríficas adicionales, por lo que hay que disponer de termómetros y calefactor de capacidades despreciables respecto de la capacidad de la muestra. La temperatura de medición, la difusividad y la geometría, determinarán si es necesario el uso de una pantalla de radiación para evitar la distorsión del perfil de temperatura.

II.1.2. Dispositivo experimental general.

En la Fig.II.1 se esquematiza el montaje de una muestra de poliestireno (PS) (Acha 1988). En una medición con flujo axial, es necesario mantener uno de los extremos de la muestra a una temperatura fija de referencia y aplicar un flujo de calor constante y uniforme a través del otro extremo, generando planos isotérmicos ortogonales al eje de la muestra. Los contactos térmicos a la fuente fría y al calefactor se hicieron con rejillas construidas con alambre de cobre estañado. La regularidad del trazado (12 alambres de 0.2 mm de diámetro espaciados cada 0.3 mm) permitió cumplir con el requerimiento de flujo unidimensional. El espaciado mejoró notablemente la cohesión entre rejilla y muestra, permitiendo que se aloje el pegamento usado y se evapore el solvente fácilmente. Las conexiones eléctricas se diseñaron considerando el compromiso entre una baja conductividad térmica en paralelo con la muestra y una baja resistividad eléctrica en serie con el elemento a medir, tanto por la potencia adicional en el caso de la conexión al calefactor, como para no generar caídas de tensión adicionales que alteren la medición de temperatura. Se usó alambre de manganina de 70 μ m de diámetro y 15 cm de largo, resultando en total un 0.2% de conductancia en paralelo y resistencias eléctricas de pocos ohms. En cuanto a los sensores, existen requerimientos particulares para cada método y se detallan a continuación.

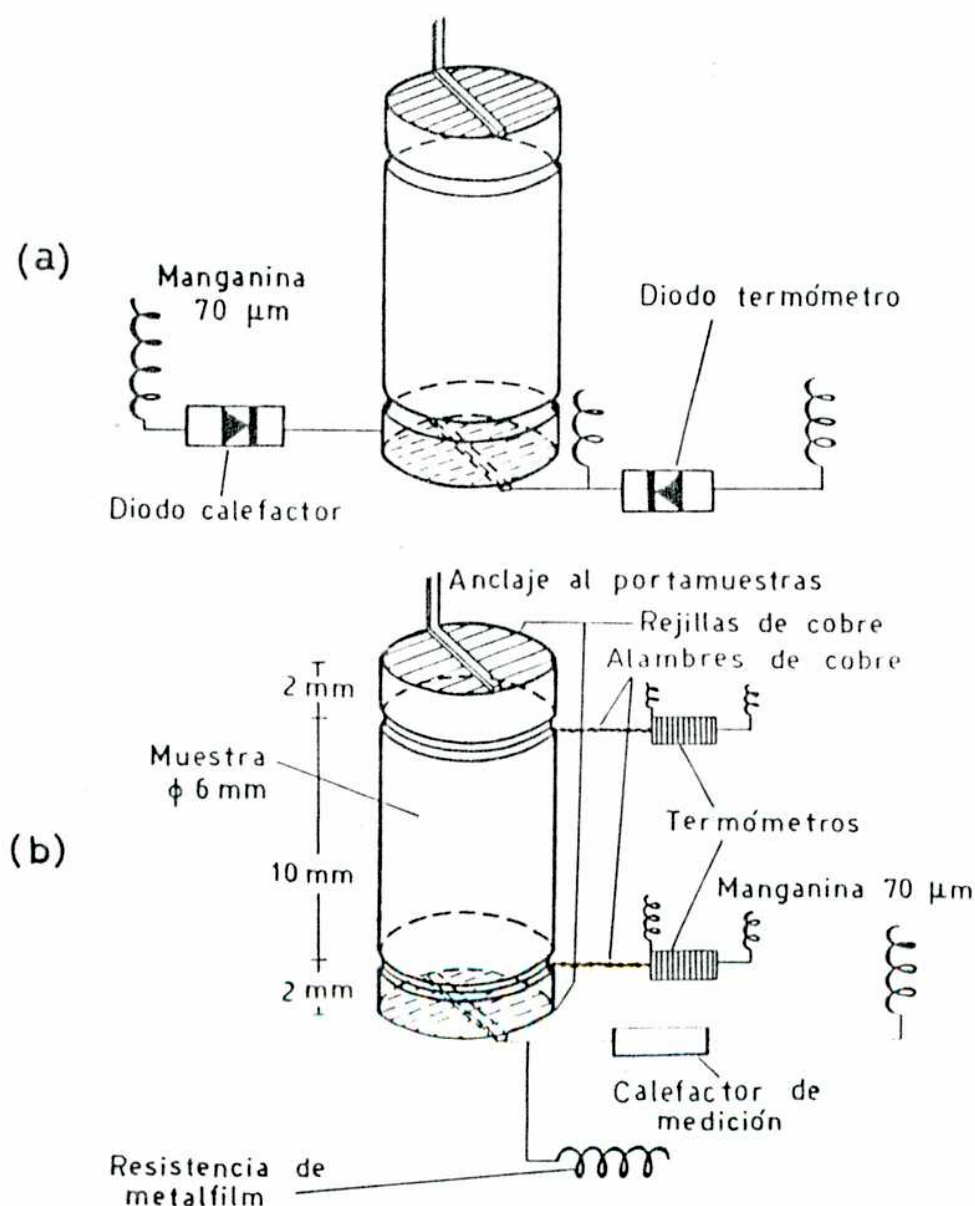


Figura II.1 : La figura esquematiza el montaje de termómetros y calefactor en los métodos a dos (a) y cuatro (b) terminales en las muestras de polistireno utilizadas para poner a punto el método de medición. En el primer caso, se requiere de baja capacidad espúrea, por lo que se utilizaron diodos sin cápsula plástica tanto para el calefactor como para el termómetro. Los anclajes térmicos de la muestra se hicieron mediante rejillas de cobre estañado, que garantizan buena adhesión a la muestra, geometría de flujo axial y baja resistencia térmica de contacto.

II.1.3 Método dinámico a dos terminales a flujo constante.

Como se mencionó anteriormente, en un método dinámico es esencial no agregar capacidades parásitas importantes, para lo que se requiere de termómetros y calefactores de bajo calor específico. Ambos fueron construidos a partir de diodos rectificadores tipo 1N4007, que resultaron adecuados como termómetros criogénicos (Talpe 1987). La elección se basó en que fue posible sacar el encapsulado de plástico y adherir al cristal de Silicio un alambre de cobre de $100\mu\text{m}$ con pintura de plata y darle rigidez mecánica con una gota de resina epoxy. El calefactor se construyó con el mismo método y la variación de potencia a corriente constante no presentó dificultades para la aplicación de este método, ya que fue típicamente del 1% durante la medida. El diodo fue calibrado contra un patrón secundario (Acha 1988). El sistema completo: rejilla, termómetro y calefactor anexo a la muestra representó un 5% de la capacidad calorífica de la misma.

La Fig.II.2a muestra los datos experimentales de la temperatura del diodo v_d en función del tiempo en una medición a 5 K. Estos datos fueron adquiridos en forma automática (Acha 1988) usando el arreglo experimental que se esquematiza en la Fig. II.6. Se alimentó el diodo termómetro con $100\mu\text{A}$ y regulando la temperatura del portamuestras se esperó hasta alcanzar una situación estacionaria. En $t=0$ se conectó la fuente de corriente constante que alimentaba el diodo calefactor y se accionó la computadora para que comience a tomar los datos de la tensión del diodo termómetro cada 3 segundos durante

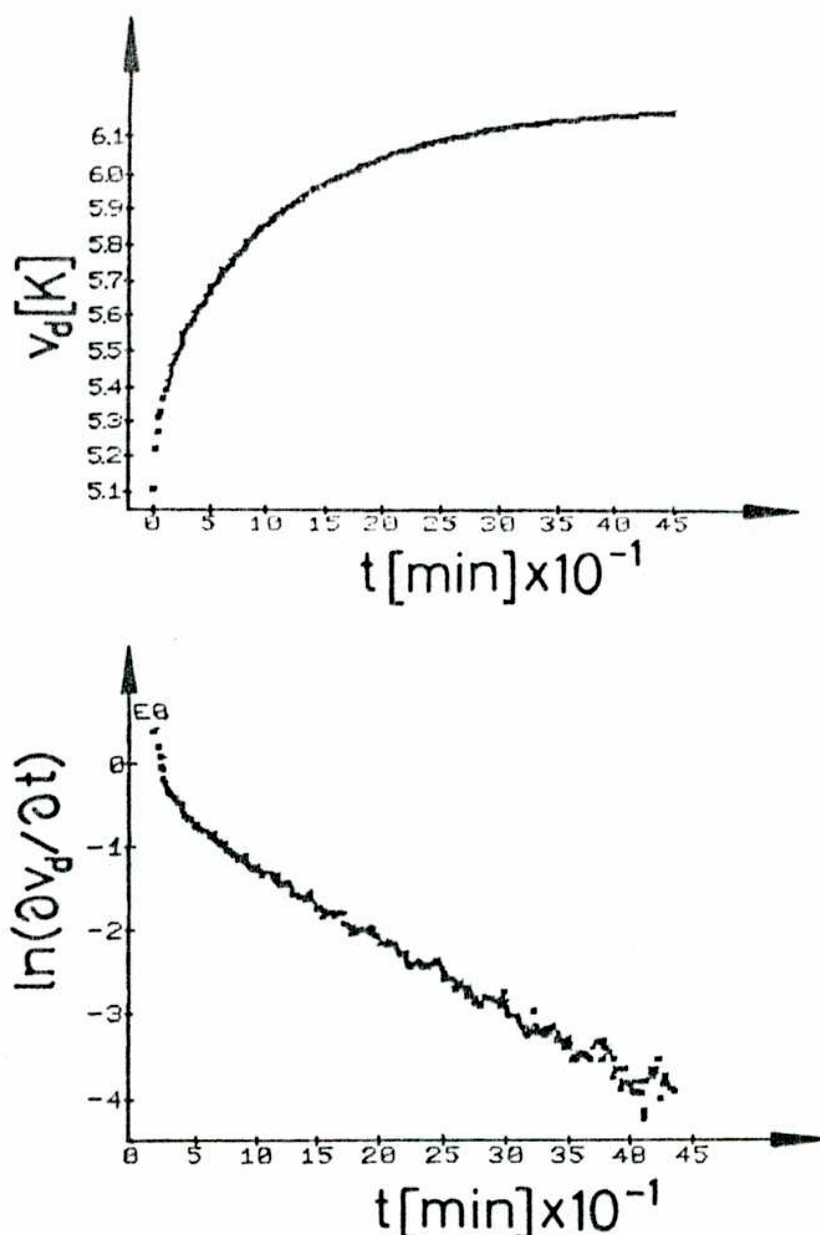


Figura II.2 : Temperatura del diodo termómetro en función del tiempo en el método a dos terminales a flujo constante (a). Se alimentó el diodo termómetro con una corriente constante de $100 \mu\text{A}$ y se midió la tensión a través de la interfase IEEE que conectaba el voltímetro al sistema de adquisición de datos. En la figura (b), se graficó el logaritmo de la derivada de la señal, que fue calculada a partir de los datos de (a). El acuerdo con la ecuación I.11, es muy satisfactorio.

aproximadamente 4 minutos. La tensión luego se traduce a temperatura teniendo en cuenta la curva de calibración. La Fig II 2b muestra los datos procesados, donde se grafica $\ln(\partial v_d / \partial t)$ en función del tiempo, y donde se observan claramente tres regímenes:

- 1) Para $0 < t < 0.4 \text{ min}$, la curva marca una desviación de la Ec.I.19 y se debe a que como se indicó en el capítulo anterior, para $t < 0.15 \tau$ no es válida la aproximación lineal de la Ec.I.11.
- 2) Para $0.4 \text{ min} < t < 2.5 \text{ min}$ se observa la relación lineal prevista por la ecuación, ya que $0.15 \tau < t < \tau$.
- 3) Para $t > 3 \text{ min}$ ($t > \tau$) se observa gran dispersión, ya que como $\partial v_d / \partial t \rightarrow 0$, pequeñas variaciones en su valor generan variaciones improtantes en $\ln(\partial v_d / \partial t)$.

De los datos obtenidos para $0.4 \text{ min} < t < 2.5 \text{ min}$, se obtuvo el valor de τ a partir de la pendiente, y el valor de Λ a partir del cálculo de V obtenido de la ordenada al origen, tal como se describió en la Sec.I.3.1.

II.1.4 Método estacionario a cuatro terminales.

En este método es necesario sensar la temperatura en dos puntos de la muestra. La capacidad calorífica de los termómetros y del calefactor sólo per-

turban en cuanto al tiempo necesario para llegar al régimen estacionario. Se usaron termómetros de carbón Allen Bradley, encapsulados en vainas de cobre y ciclados térmicamente para mejorar la repetibilidad (Maler 1983) antes de ser calibrados contra un patrón secundario (Maler 1985). Los contactos termométricos se hicieron reduciendo en 0.2 mm el radio de la barra de PS formando canaletas distantes entre si como se esquematiza en la Fig. II.1a, donde se arrollaron alambres de cobre estañado, que a través de su otro extremo fueron anclados al termómetro. La potencia disipada en la medición de temperatura era menor que el 0.1% de la potencia de medición. El calefactor era una resistencia de metalfilm de 5 K Ω con conexión térmica similar a la de los termómetros.

Para determinar que se había llegado al régimen estacionario, se hizo uso de un sistema de adquisición de datos (Acha 1988) que consistió en adquirir la lectura de la resistencia eléctrica del termómetro seleccionado a intervalos de 3 segundos, y mediante el algoritmo de la calibración presentar en pantalla los datos de temperatura en función del tiempo. En la Fig. II.3a y b., se muestran dos situaciones que sin este procesamiento eran indistinguibles y sin embargo en una se nota una situación de régimen estacionario y en la otra una situación con deriva en temperatura. Como se había indicado en la referencia anterior, este método permitió reducir la dispersión en los datos de conductividad térmica del 5 al 1 %. Para descontar flujos de calor espúreos, se hizo uso del método descrito en la Sec.1.3.2.

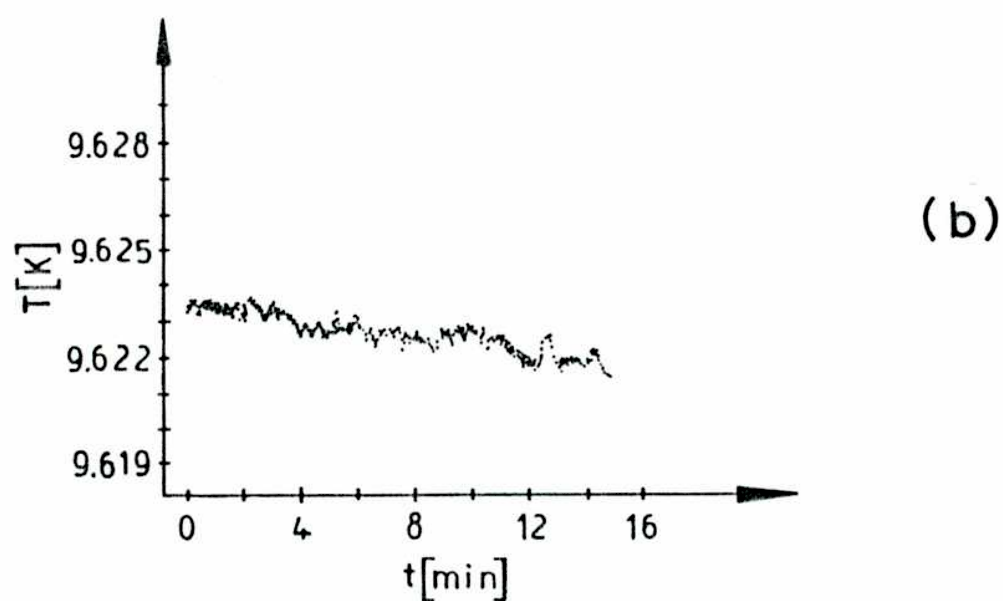
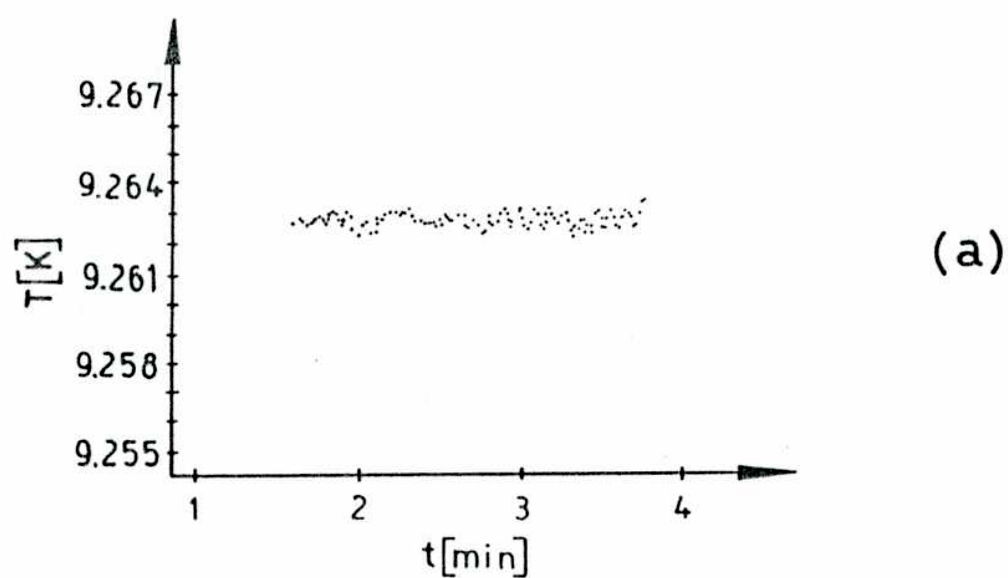


Figura II.3 : La figura muestra dos situaciones típicas en la medición de conductividad térmica con el método estacionario a cuatro terminales. El primer gráfico indica régimen estacionario, con un ruido del orden del milikelvin. En el segundo, se observa claramente una deriva en temperatura, que indica que la muestra no ha llegado al régimen estacionario. Estas dos situaciones eran indistinguibles antes de implementar el monitoreo en pantalla de la temperatura en función del tiempo.

II.1.5 El montaje de las muestras de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$

Los resultados de la medición con ambos métodos para una muestra de PS se indican en la Fig.II.4. Se observa que la dispersión es mayor para los datos obtenidos con el método dinámico. Este resultado, junto con la baja capacidad calorífica de las muestras de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$, determinó la conveniencia de usar el método estacionario a cuatro terminales para las mediciones que son objeto de este trabajo. El error absoluto en la medición está determinado fundamentalmente por el error en el factor geométrico, que es muy difícil de determinar con precisión. Estimativamente, es del orden de hasta el 15% en las muestras más pequeñas.

Se estudiaron seis muestras de este compuesto de diferente tamaño de grano y una de ellas en tres estados de oxigenación diferente. Todas eran de sección rectangular ya que fueron cortadas de pastillas cerámicas. Se usaron los mismos contactos para la medición de conductividad térmica y eléctrica, y consistieron en atar cuatro alambres de plata de 100 μm de diámetro convenientemente espaciados y adherirlos con pintura de plata. En los casos en que las muestras debían ser recocidas para las desoxigenaciones, la pintura usada era horneable, de forma tal de fijar la geometría sin necesidad de retocarla. Para las mediciones de resistividad eléctrica, los extremos de los cuatro alambres se conectaban a los contactos de corriente o de tensión como se describe mas adelante. Para la medición de conductividad térmica, los contactos termométricos eran análogos a los descriptos para el método estacionario.

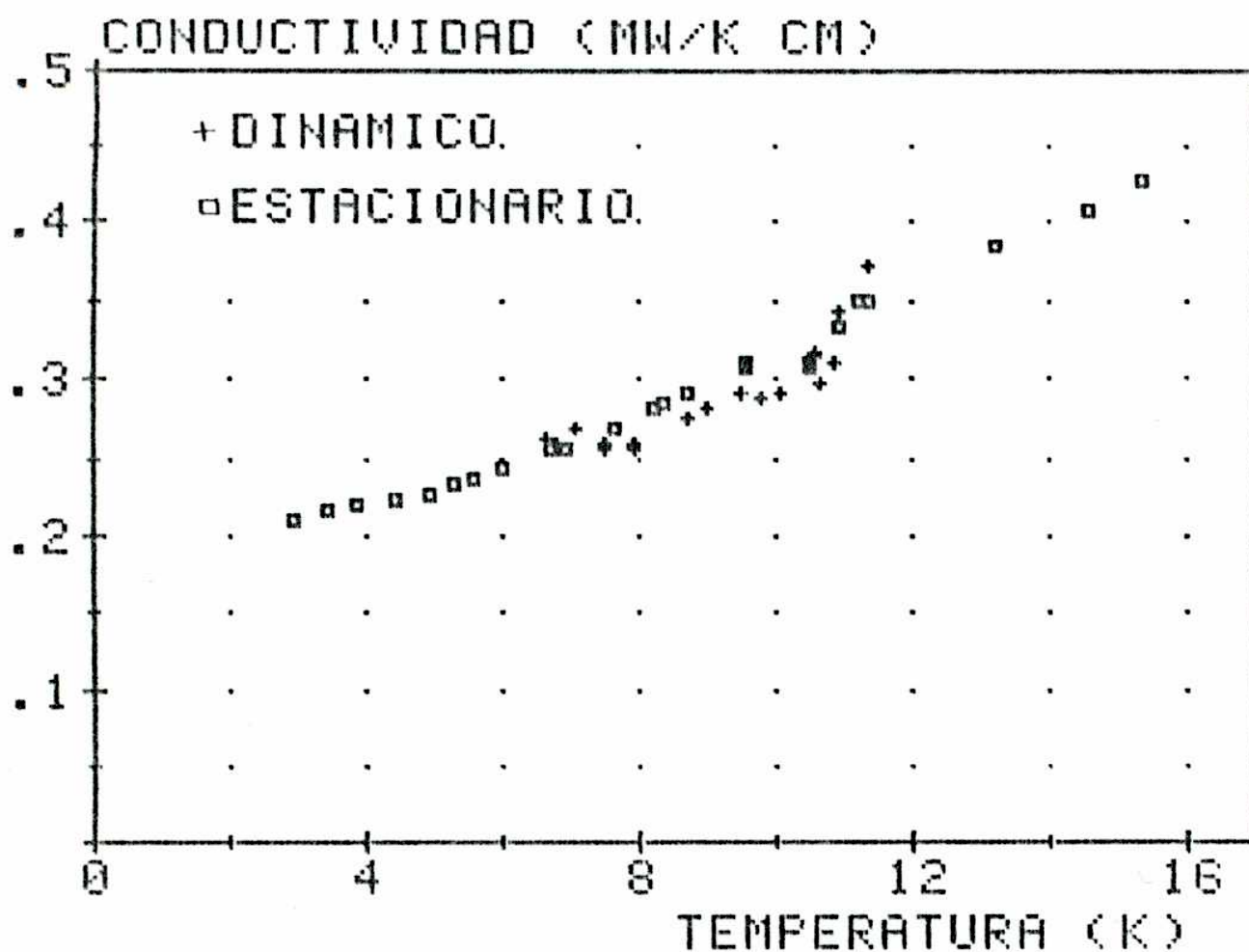


Figura II.4 : Comparación de los datos de conductividad térmica para la misma muestra de polistireno, con los métodos dinámico y estacionario. Se observa menor dispersión en el segundo caso, posiblemente debido a la mejor repetibilidad de los termómetros

II.2 El crióstato para la medición de conductividad térmica.

Las mediciones de conductividad térmica se realizaron en un rango de temperaturas comprendido entre 1.5 y 15 K. Para acceder a estas temperaturas, se desarrolló un crióstato novedoso (Talpe 1989), cuyos aspectos salientes se describen a continuación. Se utilizó la técnica conocida de evaporador continuo de He^4 (De Long 1971) para lograr temperaturas por debajo del punto de ebullición normal del helio líquido. La característica fundamental del diseño es el ágil acceso a la muestra. Se logró enfriar desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 2 K en menos de un par de horas, sin usar helio como gas de intercambio. El consumo en la operación de enfriado es de menos de 0.5 litros de líquido. Este crióstato podría llamarse de segunda generación, pues contiene mejoras sustanciales respecto del anterior que fue diseñado y construido bajo los mismos principios, y fue descrito anteriormente (Acha 1988). La mejora sustancial consiste en que la conexión al baño del evaporador continuo pudo hacerse desde la base del crióstato, disminuyendo notablemente el volumen muerto de líquido criogénico y aumentando así el tiempo de autonomía en más de 5 horas. Otra mejora importante consistió en el diseño de los anclajes térmicos de las conexiones eléctricas, que inevitablemente conducen calor desde ambiente, y que se basaron en anclajes a dos y a múltiples etapas, como se describe en el Apéndice. En la Fig.II.5 se esquematiza el crióstato en el recipiente de helio líquido y el conexionado a los diferentes instrumentos de medición.

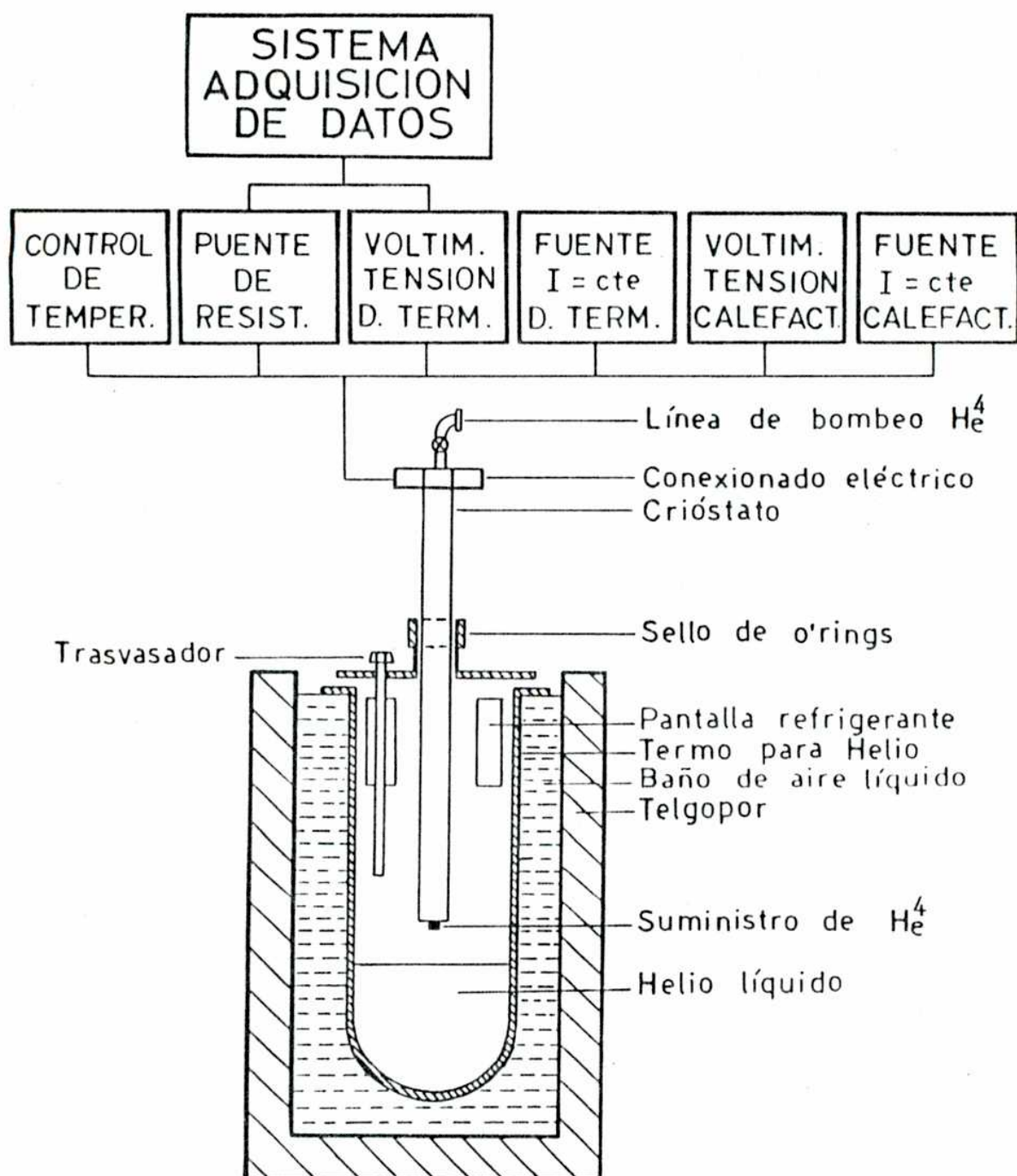


Figura II.5 : Esquema del arreglo experimental para la medición de conductividad térmica.

11.3 El crióstato para la medición de resistividad eléctrica

La transición superconductor de las muestras se caracterizó resistivamente. Esto a su vez permitió determinar el estado de oxigenación y la calidad de las muestras, como se verá mas adelante.

Típicamente la resistencia eléctrica de las muestras a temperatura ambiente era de décimas de ohm, con lo que fue necesario medir a cuatro terminales con una técnica de amplificación de Lock-in. Para esto se construyó un crióstato directamente sumergible en el termo de almacenamiento de helio líquido. Este crióstato es de ágil manejo ya que no requiere de cámara estanca ni controlador de temperatura. El rango de medición es entre ambiente y 4.2 K, y la temperatura queda definida por la temperatura local en el termo de almacenamiento, por lo que variar la temperatura de medición sólo requiere de un cambio en la altura del crióstato dentro del termo.

El portamuestras es una plaqueta de circuito impreso doble faz. En esta se dejan cuatro contactos para la muestra y cuatro para el termómetro. La muestra se apoya con grasa de vacío aislada eléctricamente sobre el portamuestras, y lo mismo se hace con el termómetro, del otro lado de la plaqueta. Se usó un termómetro de Glass-Carbon calibrado comercialmente, y se midió su resistencia a cuatro terminales.

Para medir la resistencia eléctrica de la muestra, se usó el generador de tensión interno del amplificador Lock-in para alimentar el circuito serie de resistencias limitadora-patrón -muestra. Se usaron frecuencias de audio y corrientes eficaces del orden de $200\mu\text{A}$. El desfase entre las señales de tensión sobre la resistencia patrón (metalfilm de 1 ohm) y la muestra no supera-

ba los 10 grados, salvo en casos en que se observaron señales capacitivas seguramente provenientes de los contactos a la muestra, produciendo desfasajes de hasta 70 grados. En esos casos se raspaba la superficie de la muestra con una herramienta de corte antes de colocar los nuevos contactos, hasta que los contactos resultaran resistivos.

Las lecturas de resistencia eléctrica de la muestra como la del termómetro eran adquiridas en forma automática por la computadora a través de una interfase IEEE. Un algoritmo decidía si la temperatura era estable antes de tomar varias lecturas de tensión sobre la muestra y promediarlas, para proveer en pantalla un gráfico de resistividad vs temperatura durante la medición. Cada gráfico contiene del orden de 200 pares de puntos experimentales que resultan de por lo menos 2.400 mediciones.

Capítulo III

El objetivo de este trabajo consiste en dilucidar cuales son los procesos dominantes en la conducción del calor de un cerámico superconductor de alta temperatura crítica, el $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4-y$, cuando está en estado superconductor. Conocer cuales son los portadores de calor y cuales los centros de dispersión, provee información útil para determinar cuales son las excitaciones presentes y algunas características microscópicas del sistema. Este compuesto es un superconductor no tradicional o de los llamados de alta temperatura crítica ($T_c \approx 40 \text{ K}$). No existe hasta la fecha ningún modelo microscópico que describa este estado superconductor, a partir del cual pueda predecirse la conductividad térmica. Este no es el caso de los materiales superconductores tradicionales, para los que existe un modelo propuesto por Bardeen, Cooper y Schrieffer, conocido como modelo BCS (Bardeen 1955), a partir del cual puede calcularse la conductividad térmica (Bardeen 1957).

Es sabido que en un sólido el calor es transportado por dos entidades: los portadores de carga y las excitaciones vibracionales de la red, los fonones. La contribución a la conductividad térmica Λ de los fonones Λ_f está siempre presente, mientras que la contribución de las cargas libres Λ_c , puede ser nula en un aislador y mayoritaria en un metal puro. En un superconductor tradicional, el aporte de los electrones decrece exponencialmente con la temperatu-

ra, cuando ésta es menor que la temperatura crítica T_c de la transición superconductor. Por lo tanto, los portadores de calor en este sistema para $T < 15K$, son fundamentalmente los fonones. Como existe la posibilidad de la presencia de impurezas, también se analizaron procesos en que electrones residuales dispersen fonones o transporten calor (se sabe que los portadores de carga son agujeros (Ong 1987), pero para el caso de conducción del calor es equivalente hablar de electrones o agujeros).

A continuación se describen los mecanismos de dispersión que se han tenido en cuenta para ajustar los datos experimentales, ya sea porque predicen una dependencia en temperatura correcta, o porque se disponía de información de la presencia de ciertos defectos microscópicos que son relevantes en los mecanismos de transporte. En el Capítulo IV se presentan los datos experimentales y se discuten varios ajustes posibles, quedando en evidencia cuales son los procesos dominantes en el $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4-y$.

III.1 Conducción térmica por fonones.

La conductividad térmica a bajas temperaturas de cristales dieléctricos es bien conocida. El calor es transportado por fonones, que son las excitaciones elementales del sistema. El flujo de calor puede calcularse satisfactoriamente usando una ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación y la aproximación de medio continuo propuesta por Debye para la densidad de estados de los fonones, que responden a la estadística de Bose-Einstein. Queda entonces expresada la conductividad térmica para un medio isótropo como

$$\Lambda(T) = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} v l(\omega, T) d\omega \quad (\text{III.1})$$

donde se promedió la contribución del modo longitudinal y los dos transversales, la integral es sobre la frecuencia angular ω desde cero hasta la frecuencia máxima de Debye ω_D determinada por la condición que existan $3N$ modos, donde N es el número de partículas contenidas en el volumen V , y que se expresa como $\omega_D = (6\pi^2 v^3 N / V)^{1/3}$, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π como en el resto del texto, k_B la constante de Boltzmann, $\beta^{-1} = k_B T$, v es la velocidad de propagación del fonón y $l(\omega) = v \cdot \tau(\omega)$ es la longitud de relajación, tomada como el libre camino medio de los fonones, siendo $\tau(\omega)$ el tiempo de relajación del sistema hacia el equilibrio que se toma como el tiempo entre colisiones, y $g(\omega) d\omega = 3(2\pi v^3)^{-1} \omega^2 d\omega$ es la densidad de estados en la aproximación de Debye. En función de la variable adimensional $x = \beta\hbar\omega$, la expresión se reduce a

$$\Lambda(T) = \frac{k_B}{2\pi^2 v^2} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} l(x, T) dx \quad (\text{III.2})$$

$$= \frac{1}{3} \int_0^{\Theta_D/T} C(x, T) v l(x, T) dx \quad (\text{III.3})$$

donde la temperatura de Debye $\theta_D = \beta \hbar \omega$

Cuando el libre camino medio es una función suave de la frecuencia, suele usarse la aproximación de fonón dominante. La distribución de fonones a una dada temperatura tiende a concentrarse alrededor de una frecuencia, que puede calcularse fácilmente maximizando el factor que multiplica a $v l(\omega)$ del integrando de la Ec. III.1, obteniéndose $\hbar \omega_{\text{dom}} = 1.6 K_B T$.

La última expresión de la conductividad térmica es una extensión de la que proviene del modelo cinético :

$$\Lambda(T) = 1/3 C_D v l \quad (\text{III.4})$$

que indica que la conductividad térmica es proporcional a la capacidad calorífica de los portadores por unidad de volumen, a la velocidad con que éstos se propagan y a la distancia que recorren entre dos choques sucesivos. Lo importante a recalcar es que en la aproximación de tiempo de relajación y de medio continuo que se usará a lo largo de este trabajo, toda la física de los procesos de conducción estará contenida en el libre camino medio.

La dependencia en temperatura de la conductividad térmica está determinada por la dependencia en frecuencia del libre camino medio, por lo tanto, conocer esa dependencia, permite establecer cual es el proceso de dispersión dominante, y el ajuste cuantitativo a la curva medida dará como resultado el valor de los parámetros de interés del proceso.

En el caso en que existan distintos procesos de dispersión de fonones, y suponiendo que un proceso no afecta a los demás, el libre camino medio total estará dado por

$$l^{-1}(\omega) = \sum_i (l^{-1}(\omega))_i \quad (III.5)$$

ya que es un conjunto de procesos en serie, que reduce el camino libre medio total. Si en cambio se tuvieran en cuenta dos o mas sistemas de portadores (por ejemplo fonones y electrones), el camino libre medio será la suma de éstos, ya que los procesos de conducción están en este caso en paralelo.

a) Dispersión de fonones contra bordes de grano:

En un cristal perfecto la conductividad térmica crece al disminuir la temperatura, ya que los procesos de dispersión fonón-fonón, que a altas temperaturas son dominantes, se hacen cada vez menos probables. Sin embargo, la conductividad térmica llega a un máximo para luego decrecer monótonamente cuando $T \rightarrow 0$ (Ver Fig.III.1). Esto se debe a que a bajas temperaturas el proceso de dispersión dominante es contra los límites del cristal, o en el caso de un crámico, contra los bordes de grano. Obviamente esto significa en principio, un camino libre medio independiente de la frecuencia del fonón y de la temperatura, conocido como régimen de Casimir. De la expresión III.4 se ve que la dependencia en temperatura de la conductividad térmica estará dada por la dependencia en temperatura del calor específico de Debye, que para $T \ll \theta_D$ es

$$C_D = \frac{2 \pi^2 K_B^4}{15 h^2 v^2} T^3$$

y se espera entonces una conductividad proporcional a T^3 . De hecho, usando la Ec.III.2 en el límite para bajas temperaturas resulta

$$\Lambda(T) = \frac{2\pi^2 K_B^4 l}{h^3 v^2} T^3 \quad (\text{III.6})$$

En la Fig.III.1 se muestra la conductividad medida en muestras policristalinas de BeO (de Goer 1962) y la de un monocristal de BeO (Slack 1962), donde se observa la dependencia en T^3 . Ajustando los datos a la expresión III.4, con l como parámetro libre, uno esperaría recuperar el tamaño de grano d de las muestras policristalinas. Sin embargo la figura muestra que los resultados no correlacionan l con d . Esto podría deberse a que la Ec. III.4 implica reflexión difusa y no especular, y esto depende del estado de la superficie del borde de grano. Por ejemplo (Von Smoluchowski 1910) se mostró que para un flujo de gas en que sólo una fracción F de las colisiones de las partículas contra las paredes son difusas y una fracción $1-F$ especulares, el flujo en un tubo es un factor $(2-F)/F$ mayor que para el caso de colisiones difusas. Para un cristal (Berman 1979), F es función de la temperatura pues la rugosidad de una superficie depende de la relación entre el tamaño típico de las irregularidades y la longitud de onda del fonón, que es función de la temperatura, ya que ésta determina el número de fonones activados con una dada frecuencia. Pero no es una corrección dependiente de la temperatura la necesaria, porque la ley en todos los casos es T^3 . La porosidad de una muestra también es un factor a te...

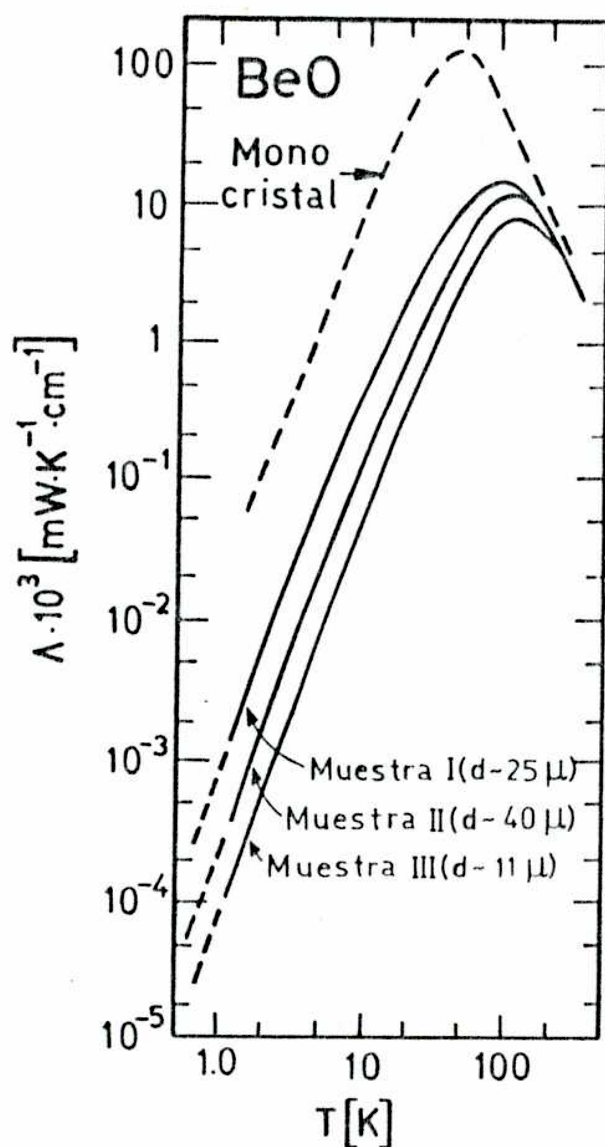


Figura III.1 : Conductividad térmica en muestras policristalinas de BeO (de Goer 1962) y en un monocristal de BeO (Slack 1962). A bajas temperaturas, se observa la dependencia en T^3 debido a un libre camino medio independiente de la frecuencia del fonón. Sin embargo, los resultados indican que no correlaciona el libre camino medio l con el tamaño de grano d .

ner en cuenta ya que altera el factor geométrico por el simple hecho de que se dispone de menor sección para el pasaje de calor, y esta situación provee una corrección independiente de la temperatura. De hecho este efecto puede corregirse a partir de la expresión que relaciona la conductividad medida Λ_m de un medio compuesto por dos subsistemas de conductividades Λ_1 y Λ_2

(Landauer 1952)

$$\Lambda_m = \frac{1}{4} \left[(3x_1 - 1)\Lambda_1 + (3x_2 - 1)\Lambda_2 + \left\{ \left[(3x_1 - 1)\Lambda_1 + (3x_2 - 1)\Lambda_2 \right]^2 + 8\Lambda_1\Lambda_2 \right\}^{1/2} \right] \quad (\text{III.7})$$

done x_1 y x_2 es la proporción de material con conductividad Λ_1 y Λ_2 . En este caso, $\Lambda_2 = 0$, con lo que

$$\Lambda_m = \frac{1}{2} \left[(3x_1 - 1)\Lambda_1 \right] \quad (\text{III.8})$$

y x_1 está dado por el cociente entre la densidad de la muestra y la densidad teórica o del monocristal.

Si se corrigen por densidad los datos de la figura para las muestras I y II ($\delta_1 = 0.992 r_{\text{cristal}}$ y $\delta_2 = 0.92 l \delta_{\text{cristal}}$), esto aumenta en un 1 % los datos de la muestra I y un 14 % los datos de la muestra II, correcciones que no alcanzan a correlacionar el valor de l con el de d . Para la muestra II, que es porosa, l coincide satisfactoriamente con d (Gubernatis 1975), pero para la muestra I, resulta $l \approx 10 d$. Esto parece indicar que los bordes de grano son superficies dispersoras eficientes cuando existe porosidad, pero si los granos

están muy próximos, sin dejar zonas huecas, esas interfases no son eficientes en la dispersión de fonones.

En la Fig.III.2 se muestran los resultados experimentales sobre muestras cerámicas de Al_2O_3 (Tait 1975). Las densidades según el autor son $\delta_1 = 0.998 \delta_{cristal}$, $\delta_2 = 0.90 \delta_{cristal}$ y $\delta_3 = 0.50 \delta_{cristal}$. Las correcciones a estos datos implican un aumento del 3 % y del 20 % para las muestras I y II, y de casi 4 veces para la muestra III. Esto no cambia lo esencial que concluye el autor : el libre camino medio de los fonones es $l = 10 d$ para la muestra compacta (I), y $l = d$ para la porosa (II). En ambos casos hay sin embargo un apartamiento a la ley T^3 hacia potencias menores y ese apartamiento se da cuando la longitud de onda del fonón dominante, $\lambda_{dom} = v \cdot 10^{-11} T^{-1}$, es $\lambda_{dom} > d/6$. En el caso de la muestra III, no hay una dependencia del tipo T^3 en el rango de temperaturas medido, pues en todo ese rango vale $\lambda_{dom} > d/6$.

Podemos resumir lo siguiente : es de esperar una conductividad térmica en T^3 si la dispersión en bordes de grano es difusa y no especular. Además, el libre camino medio coincidirá con el tamaño de grano si el cerámico no es muy compacto; si lo fuera, l será mayor que d . Para el caso en que $\lambda_{dom} > d/6$, la conductividad térmica se aparta de la dependencia en T^3 hacia una dependencia mas suave. Este último hecho es importante pues esa es la tendencia de la curva de conductividad térmica en función de la temperatura para $T < 1 K$ en el $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ -y (Uher 1988), y provee una interpretación alternativa a la de la presencia de electrones no condensados, responsables de la dependencia casi lineal con T .

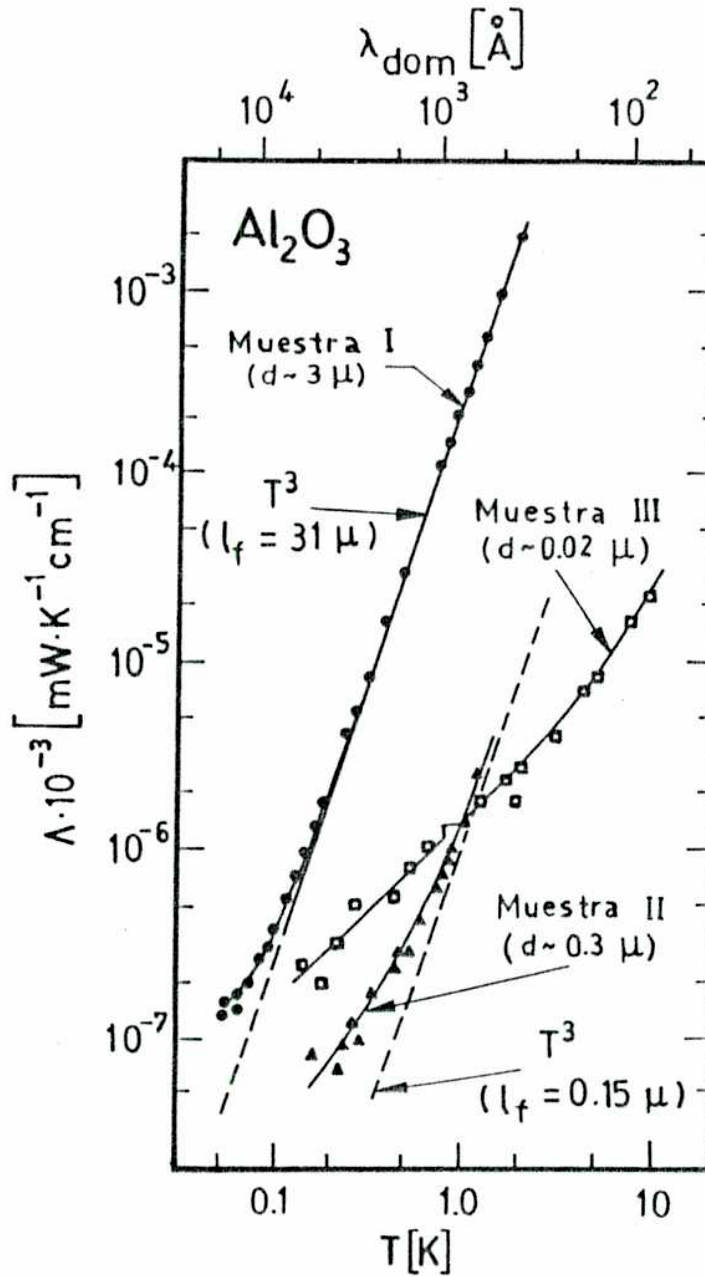


Figura III.2 : Conductividad térmica de muestras cerámicas de Al_2O_3 (Toit 1975). El libre camino medio l coincide con el tamaño de grano d en la muestra porosa II, pero es $1 \times 10 d$ para la muestra compacta I. El apartamiento de la ley T^3 hacia potencias menores, se da a temperaturas para las que la longitud de onda del fonón dominante, λ_{dom} , es mayor que $d/6$, como es el caso de la muestra III para todo el rango medido.

b) Dispersión de fonones con defectos estáticos.

A continuación se discutirá el caso de dispersión de fonones debido a defectos estáticos. El libre camino medio dependerá de la frecuencia del fonón según el tipo de defecto. En general, un libre camino medio $l(\omega) \propto \omega^{-n}$ produce una conductividad térmica proporcional a T^{3-n} .

Calcular $l(\omega)$ es equivalente a calcular $\tau(\omega)$, que se define en la aproximación de tiempo de relajación a través de la relación

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_0 - N}{\tau} = \frac{n}{\tau} \quad (\text{III.9})$$

donde $N = N(\mathbf{k})$ es el número de ocupación del modo $\omega(\mathbf{k})$, N_0 es el de equilibrio y dN/dt la variación temporal de N debido a las interacciones. Para calcular este término se usa un método de perturbaciones de segundo orden. El Hamiltoniano sin perturbar es el del cristal perfecto, y la variación de energía cinética y/o potencial que introduce el defecto es el término de la perturbación, que dará lugar a las transiciones entre los modos normales. En términos de los operadores de creación y aniquilación, $a(\mathbf{k})$ y $a(-\mathbf{k}')$, se crea un fonón en el modo $\omega(\mathbf{k})$ y se destruye otro en el modo $\omega(\mathbf{k}')$. Conviene escribir la perturbación H' en función de estos operadores como

$$H' = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') a(\mathbf{k}) a(-\mathbf{k}') \quad (\text{III.10})$$

El tiempo de relajación se calcula en función de $c(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ como se verá a continuación, para cada tipo de defecto.

1) Defectos puntuales

Cuando un defecto tiene dimensiones típicas menores que la longitud de onda del fonón, se lo considera un defecto puntual. La longitud de onda del fonón dominante es

$$\lambda_{\text{dom}} = \frac{\pi \hbar v}{2 K_B T} \quad (\text{III.12})$$

resultando que $\theta_D / T = \lambda_{\text{dom}} / a$, donde a es el espaciado entre átomos. Esto significa que a temperaturas menores que la temperatura de Debye, como es el caso para las mediciones realizadas, la longitud de onda del fonón dominante es mayor que las distancias interatómicas, por lo que un defecto confinado a algunos volúmenes atómicos puede considerarse puntual, como por ejemplo un átomo intersticial, una impureza o una vacancia. Para muestras de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_4$ - y es natural pensar en las vacancias de oxígeno, que son fáciles de crear.

La dispersión que sufren los fonones en estos casos se debe a la diferencia de masa o de fuerzas de interacción interatómicas, o a la distorsión producida en la red alrededor de la imperfección. El método para calcular el libre camino medio consiste en escribir el hamiltoniano para la red perfecta y una perturbación generada por el defecto (Klemens 1958). Para el caso de una vacancia en el sitio $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ con defecto de masa $\Delta M = -M$ el hamiltoniano

de perturbación será simplemente el la energía cinética $1/2 \Delta M \mathbf{u}^2(\mathbf{r})$, si se desprecia el efecto de las ligaduras ausentes y de deformaciones locales

Expresando $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ en función de los operadores $a(\mathbf{k})$ y $a(-\mathbf{k}')$ resulta

$$c(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = - \frac{\Delta M}{2G} \omega \omega' \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}' e^{i\mathbf{r}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} \quad (\text{III.13})$$

donde G es el volumen de la celda unidad y $\boldsymbol{\varepsilon}$ las direcciones de la polarización de los modos con \mathbf{k} y \mathbf{k}' . El tiempo de relajación es (Klemens 1958)

$$\tau^{-1} = - \frac{v}{2\pi^2 M^2} \int dS' \frac{c^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}')}{v \omega^2}$$

donde para procesos elásticos con $\omega = \omega'$ se integra en la superficie en el espacio \mathbf{k}' . Finalmente se obtiene la siguiente expresión para el camino libre medio

$$l(\omega) = \frac{2 \pi v^4 \omega^{-4}}{P a^6 \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2} \quad (\text{III.14})$$

donde P es el número de defectos puntuales por unidad de volumen, a es la distancia media interatómica, v la velocidad del sonido.

Haciendo uso de la Ec. (III.2), y en el límite de bajas temperaturas, resulta una conductividad térmica $\Lambda(T) \propto T^{-1}$, como si los defectos puntuales se hicieran "menos visibles" al aumentar la longitud de onda del fonón.

La expresión para $\Lambda(T)$ es :

$$\Delta(T) = \frac{v^2 h}{\pi P a^6 \left[\frac{\Delta M}{M} \right]^2} T^{-1} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (\text{III.15})$$

Esta integral diverge en el límite inferior, pero hay maneras de calcularla en forma aproximada (Klemens 1958), por ejemplo usando la aproximación de fonón dominante para las frecuencias menores a ésta, e integrar a partir de la frecuencia dominante.

2) Dispersión por fallas de apilamiento

Un defecto bidimensional es una superficie de discontinuidad en la red cristalina, y se lo conoce como falla de apilamiento. Puede pensarse como un plano que separa dos trozos de un cristal que fueron desplazados por lo que se genera una zona con tensión de cisalladura. La característica fundamental consiste en una discontinuidad en la fase de la periodicidad de la red. Este caso es más complejo que el anterior. Si se lo piensa como un desplazamiento de un trozo del cristal en una distancia S , se genera un "shear" S/D localizado a una distancia D .

El campo de la deformación puede expresarse como :

$$P(k) = \frac{\sqrt{G} S dk_1 dk_2}{G_3 D} \quad (\text{III.16})$$

donde G es el volumen de la celda unidad, G_3 es el número de capas del cristal con una falla.

Resulta entonces (Klemens 1957) que el tiempo de relajación para el fonón es

$$\tau^{-1} = \frac{a^3 \gamma^2}{54 [2\pi]^2} \int dS' P^2(k) \omega^2 \frac{dk'}{d\omega'} \quad (\text{III.17})$$

integrando sobre la superficie $\omega = \text{constante}$ en el espacio k' , donde γ es la constante de Grüneisen, y entonces el libre camino medio puede expresarse como

$$l(\omega) = \frac{v^2 \omega^{-2}}{0.7 a^2 \gamma^2 N_p} \quad (\text{III.18})$$

para una red cúbica centrada en las caras (Klemens 1958)

Usando la Ec.III.2, en el límite de bajas temperaturas, la conductividad térmica para este proceso es :

$$\Lambda(T) = \frac{1.6 K_B^2}{\pi^2 \hbar a^2 \gamma^2 N_p} T \quad (\text{III.19})$$

donde N_p es el número de fallas de apilamiento por unidad de longitud, a es la distancia interatómica, γ es la constante de Gruneisen y v la velocidad del sonido.

c) Dispersión de fonones por desorden.

Es sencillo definir un defecto en un cristal, como una región bien delimitada en la que el arreglo microscópico difiere drásticamente del arreglo del cristal perfecto. Un sistema desordenado en cambio, es aquel que como conjunto se aparta de la estructura con simetría traslacional. Existen diversos tipos de desorden (Ziman 1979), clasificados en dos categorías : desorden celular y desorden topológico. En el primer caso existe una red periódica subyacente (vidrios de spin, aleaciones sustitucionales) y en el segundo, es la propia posición de los átomos la que carece de regularidad, dando lugar a un sólido llamado amorfo o vidrio.

Las propiedades térmicas a bajas temperaturas de los sólidos desordenados difieren notablemente de las de los sólidos cristalinos. El calor específico presenta un término lineal y la conductividad térmica es proporcional al cuadrado de la temperatura y no a T^3 para temperaturas por debajo de 1 K. Además existe una región entre 1 y 10 K en que la conductividad es independiente de T, conocida como región del "plateau", para luego crecer monótonamente con la temperatura con una dependencia casi lineal, que aun está en discusión. La curva de conductividad térmica es tan típica de los amorfos, que se propuso caracterizarlos a través de ésta. Mas aún, para todos los sistemas amorfos, ya sean polímeros orgánicos o inorgánicos, aleaciones desordenadas, dieléctricos amorfizados, etc., el valor absoluto de la conductividad fonónica es del mismo orden, presentando universalidad (Freeman 1986)

Estos resultados junto con otros obtenidos en experimentos de ultrasonido, han permitido entender a un amorfo como un medio con excita-

ciones localizadas adicionales a los fonones, que se modelizan como un conjunto de sistemas a dos niveles (TLS) con una distribución uniforme en energía (Anderson 1972 y Phillips 1972). Para dilucidar el rol de los fonones en el transporte de calor de amorfos dieléctricos, se midió (Zaitlin 1975) la conductividad térmica en muestras a las que se les crearon agujeros microscópicos de manera de asegurar que éstos dispersaran los portadores de calor. Variando el tamaño y la densidad de los agujeros se concluyó que los únicos portadores de calor son fonones del tipo de Debye y que son las excitaciones localizadas adicionales las que proveen el exceso de calor específico y dispersan fonones.

En el marco del modelo a dos niveles, existen grados de libertad adicionales que pueden ocupar dos mínimos de potencial como se esquematiza en la Fig.III.3. Las entidades no han sido caracterizadas en casi ningún caso, pero se piensa en átomos o grupos de átomos que están sometidos a potenciales fuertemente anarmónicos, y que sólo pueden ocupar los dos primeros niveles de energías $E = 1/2 \Delta^2 + \Delta_0^2$, donde Δ es la asimetría del doble pozo y Δ_0 es, para el caso mas sencillo de pozos cuadráticos en tres dimensiones,

$$\Delta_0 = -\delta \frac{V_0^3 h^2}{m d^2} e^{-\sqrt{(2mV_0/h^2)} d/2} \quad (\text{III.20})$$

donde m es la "masa de la partícula" y d la separación entre pozos. En la figura se esquematizan las autofunciones Ψ_1 y Ψ_2 del sistema, en comparación con las autofunciones de cada pozo. Las transiciones entre Ψ_1 y Ψ_2 se producen a través de la interacción con un fonón de energía $E = \hbar\omega$. El operador de interacción resulta (Phillips 1981)

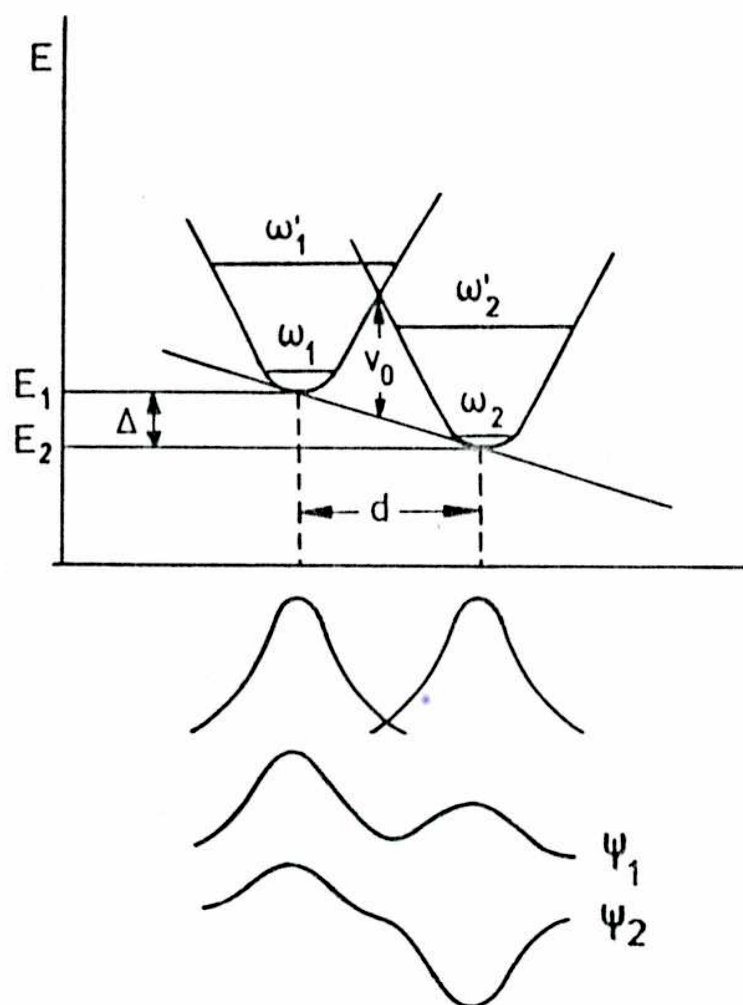


Figura III.3 : En el modelo a dos niveles, existen entidades sometidas a potenciales fuertemente anarmónicos, modelizados como un doble pozo, donde V_0 es la altura de la barrera, y Δ la asimetría. En el modelo, sólo son accesibles los dos primeros niveles de energía, y se propone una distribución uniforme de dos niveles. Se esquematizan las autofunciones Ψ_1 y Ψ_2 del sistema, en comparación con las autofunciones de cada pozo.

$$H = \begin{vmatrix} \Delta/E & \Delta_0/E \\ \Delta_0/E & -\Delta/E \end{vmatrix} \gamma e \quad (\text{III.21})$$

donde e es un campo de deformaciones y $\gamma = 1/2 (d\Delta / de)$ es la constante de acoplamiento entre el fonón y el sistema a dos niveles.

Calculando el tiempo de relajación o tiempo de vida a temperatura T del sistema con un método usual, y luego el cambio de densidad de energía por unidad de tiempo del sistema de fonones, se puede deducir la expresión para el camino libre medio (Jackle 1972):

$$l(\omega) = \frac{\delta_0 \gamma^3}{\pi \gamma^2 n(E)} \omega^{-1} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (\text{III.22})$$

donde δ_0 es la densidad del medio y $n(E)$ la densidad de estados a dos niveles.

De la expresión de $l(\omega)$ resulta una conductividad térmica proporcional a T^2 , que ajusta a los datos experimentales para temperaturas menores que aproximadamente 1 K pero no reproduce el "plateau" típico de los amorfos que se extiende entre 1 y 10 K como se muestra en la Fig (III.4 a). El "plateau" se debe a que existe una frecuencia de corte ω_0 a partir de la cual el camino libre medio toma un valor constante y mínimo. En general (Nuñez Regueiro 1987 y Mack 1987) se usa como expresión de $l(\omega)$ para el ajuste de los datos experimentales una expresión aproximada y satisfactoria:

$$I(\omega) = \begin{cases} \frac{k_B}{h} A \omega^{-1} & \omega \leq \omega_0 \\ I_0 & \omega > \omega_0 \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

con $A = \delta_0 v^3 h / \pi n(E) \gamma^2 k_B$ y los parámetros de ajuste son A , ω_0 y I_0

La expresión para la conductividad térmica es

$$\Lambda(T) = \frac{K_B^3 T^2}{2 \pi^2 v^2 h^2} \left[A \int_0^{\frac{T_0}{T}} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + I T \int_{\frac{T_0}{T}}^{\frac{\omega}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right] \quad (\text{III.24})$$

que debe resolverse numéricamente. Si se toma $T_0/T \gg 1$ entonces la conductividad se ajusta a

$$\Lambda(T) = \frac{\pi K_B^3 \delta v}{30 h^2 n(E) \gamma^2} T^2 \quad (\text{III.25})$$

En la Fig.III.4 se grafica $I(\omega)$ y $C(\omega)$. El producto es el integrando de la Ec. III.24. El plateau surge por la existencia de una reducción brusca en $I(\omega)$ para ω_0 (B en la figura). La dependencia en ω^{-1} es la que genera el T^2 en la conductividad (A en la figura) y el I_{\min} produce la curva C de la figura.

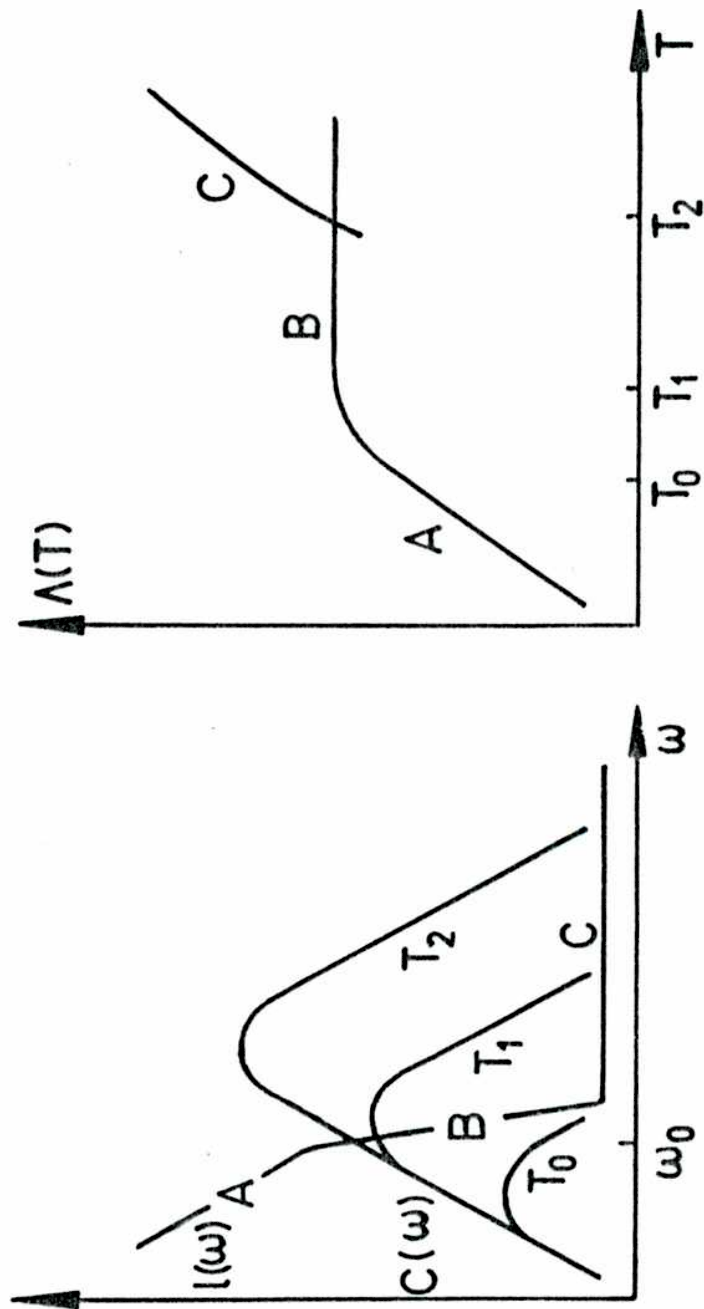


Figura III.4 : La figura muestra el libre camino medio y el calor específico de Debye en función de la frecuencia. La conductividad térmica es la integral del producto de ambas magnitudes (ver texto). El plateau (B) en la conductividad térmica, surge por la existencia de una reducción brusca en $I(\omega)$ para ω_0 , que puede ser del tipo ω^{-4} o potencias mayores. La dependencia en ω^{-1} es la que genera el T^2 en la conductividad (A) y la existencia de un I_{min} , produce la curva C de la figura.

d) Fonones dispersados por portadores de carga.

La conductividad térmica de fonones dispersados por portadores de carga depende de la relación entre la longitud de onda del fonón y el libre camino medio electrónico. (Pippard 1955) En el modelo propuesto por Pippard, los modos longitudinales interactúan con los electrones debido al campo eléctrico que se establece por la variación de la densidad de la red. Cuando $l_e < \lambda_l$, las vibraciones de la red arrastran los electrones y la densidad de carga espacial se reduce, aumentando el libre camino medio de los fonones. Cuando l_e aumenta, el efecto de dispersión electrónica sobre la carga espacial, se reduce y el camino libre medio de los fonones se aproxima al esperado para metales puros.

Las ondas transversales no causan variación de densidad, y por lo tanto no generan carga espacial. La interacción con los electrones es a través de la corriente generada por el movimiento relativo de los iones y electrones. Esta corriente genera un campo magnético variable en el tiempo, que induce un campo eléctrico. Nuevamente la interacción electrón-fonón es a través del campo, y se reduce para pequeños valores de l_e .

De la teoría propuesta por Pippard para el camino libre medio de los fonones longitudinales y transversales, usando la Ec.III.2, resulta

$$\frac{\Lambda_L(T)}{\Lambda_0} = \frac{\pi}{43.2} \int_0^{\infty} \frac{F_1(y) x^3 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (III.26)$$

y

$$\frac{\Lambda_t(T)}{\Lambda_0} = \frac{2\pi}{43.2} \int_0^{\infty} \frac{F_t(y) x^3 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (\text{III.27})$$

donde

$$\Lambda_0(T) = \frac{7.2 \delta K_B^3}{\pi^2 n m h^2 v_F} T^2 \quad (\text{III.28})$$

con $y = K_B T e^x / h v$, y las funciones $F_L(y)$ y $F_T(y)$ son funciones trascendentes (Lindenfeld 1962).

La Fig.III.5 muestra una curva de conductividad por fonones reducida por $T \rho_0$ versus T / ρ_0 (Lindenfeld 1962), para diferentes aleaciones de cobre (línea llena), y la curva teórica (línea punteada), donde se observa el carácter universal de esta curva. Podría esperarse que si se está en presencia de conducción de calor por fonones dispersados por electrones, el valor de la conductividad reducida deberá caer sobre la curva universal.

III.2 Conducción térmica por electrones.

Debido a la posible presencia de impurezas (Uher 1988) se ha tenido en cuenta la conducción térmica electrónica de un modo sencillo, suponiendo un camino libre medio l_e independiente de la temperatura, es decir electrones dispersados por impurezas o por bordes de granos cerámicos. En este caso se hace uso de la expresión $\Lambda(T) = 1/3 C_e v_F l_e$. El calor específico por unidad de volumen para los electrones está dado por

$$C_e(T) = \frac{K_B^2 m_e (3 \pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}{h^2} T \quad (\text{III.29})$$

donde m_e es la masa efectiva y n es la densidad de portadores

Reemplazando la velocidad de Fermi v_F en función de n , resulta la siguiente expresión para la conductividad térmica electrónica en el régimen de Casimir

$$\Lambda(T) = \frac{K_B^2 (3 \pi^2 n)^{\frac{2}{3}} l_e}{3 h} T \quad (\text{III.30})$$

Dado que el sistema está en estado superconductor, no hay mediciones directas de n . Se puede estimar la densidad de portadores de la siguiente manera (Uher 1988). La resistividad eléctrica extrapolada a $T=0$, da el valor de ρ_{extr} . Por otro lado, usando la ley de Wiedemann-Franz, que relaciona la conductividad térmica electrónica Λ_e con la conductividad eléctrica σ a través de la relación $\Lambda_e/\sigma T = L_0$, donde $L_0 = 1.11 \cdot 10^{-8} \text{ W ohm/K}^2$ es el número de Lorenz, se puede calcular σ usando el valor de la conductividad térmica electrónica y obtener un valor de resistividad eléctrica efectiva ρ_{ef} . De esta manera, $n = (\rho_{ef} / \rho_{extr}) n_{Hall}$.

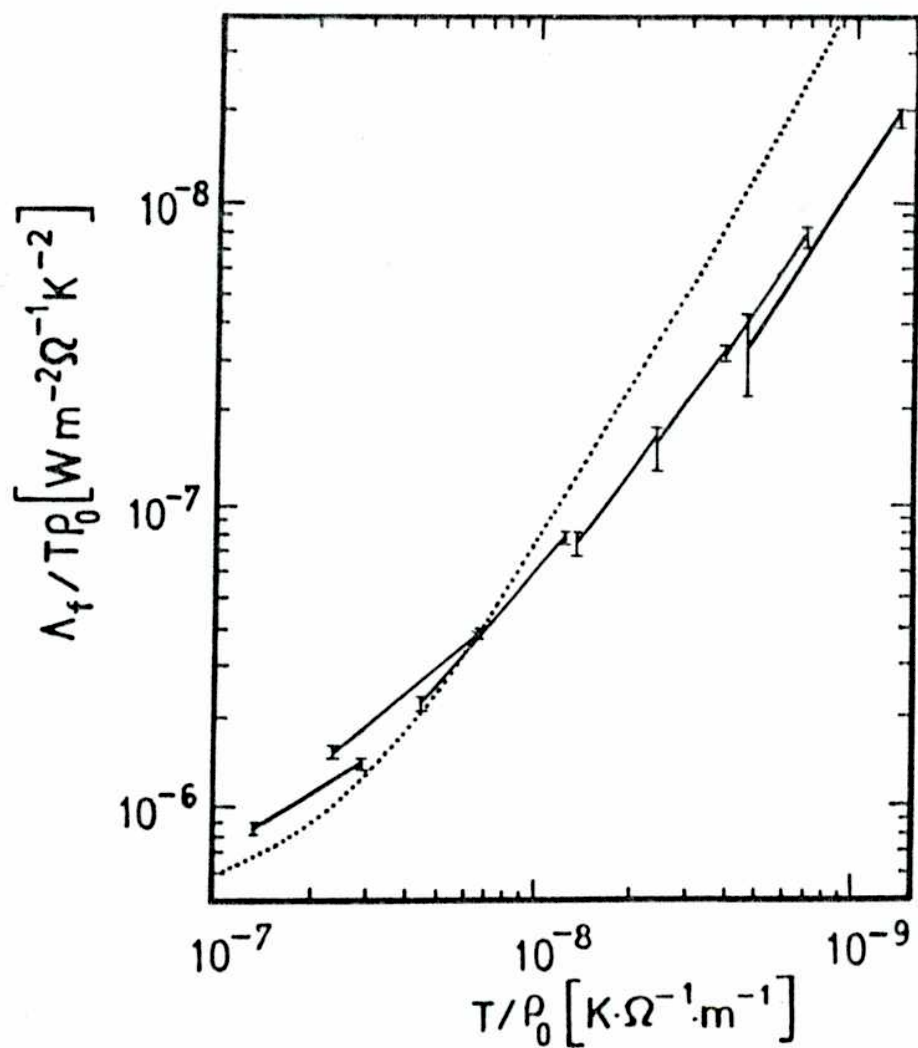


Figura III.5 : Conductividad térmica por fonones en diferentes aleaciones de cobre, expresada como $\Lambda_f / T \rho_0$ en función del camino libre medio electrónico, expresado como τ / ρ_0 (Lindenfeld 1962)

Capítulo IV

Hace ya cuatro años que se descubrieron los superconductores de alta temperatura crítica (Bednorz 1986), y desde entonces se han sintetizado varios compuestos del tipo perovskitas con temperaturas de transición por encima de los 90 K (Wu 1987, Maeda 1988). A pesar del enorme esfuerzo hecho en este tiempo por numerosos solidistas y otros profesionales, no hay una explicación satisfactoria que de cuenta de una transición superconductor a temperaturas tan elevadas.

Una de las propiedades importantes de los superconductores de alta temperatura crítica es la conductividad térmica, no sólo por las posibles aplicaciones tecnológicas, sino por la necesidad de conocer las propiedades electrónicas y vibracionales de estos compuestos. Desde el punto de vista teórico la conductividad térmica permite obtener información acerca de la naturaleza de los portadores de carga, de los fonones y de la interacción entre ellos, en todo el rango de temperaturas, es decir aun por debajo de la temperatura de condensación de los portadores de carga. Otras técnicas, como la resistividad eléctrica o el efecto Hall, sólo permiten obtener información en el rango de temperaturas por encima de la temperatura crítica.

Es importante tener presente que estos materiales se fabrican en tres formas estructurales: cerámicos, monocristales y películas epitaxiales. Este trabajo se hizo sobre muestras cerámicas, debido a la dificultad de acceder a

muestras monocristalinas adecuados para la aplicación de la técnica, lo que no permitió el estudio de la anisotropía en el transporte de calor, que es un parámetro de interés en algunos modelos teóricos propuestos. El sistema adicional de centros de dispersión que suelen ser los bordes de grano de un cerámico, no ha sido un impedimento, como se verá mas adelante, para dilucidar los procesos intrínsecos en el transporte de calor

En este capítulo se describirá en la Sección IV.1 la estructura microscópica del compuesto $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$, y a continuación se discutirán los aspectos referidos al caracter cerámico del material. En la Sección IV.3 se presenta una recopilación de los datos obtenidos por otros investigadores.

La sistemática realizada en función del tamaño de grano cerámico (Bekeris 1989) se detalla en la Sección IV.4 y en la siguiente, se presenta el estudio en función del estado de oxigenación del compuesto.

IV.1 El compuesto $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$

El compuesto La_2CuO_4 es un aislante, que dopado con Sr a concentración x , es de caracter metálico y tiene la composición $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, donde y representa la fracción de vacancias de oxígeno. En este compuesto los portadores de carga son huecos (Ong 1987). El rol del Sr y del O en las propiedades de transporte de carga ha sido estudiado en detalle (Osquiguil 1989) y será descrito brevemente mas adelante. Para concentraciones de Sr $0.075 < x < 0.32$, el sistema presenta una transición superconductor (Torrance 1989) con temperatura crítica función de x , como se esquematiza en la Fig IV.1. Para $x = 0.2$ y

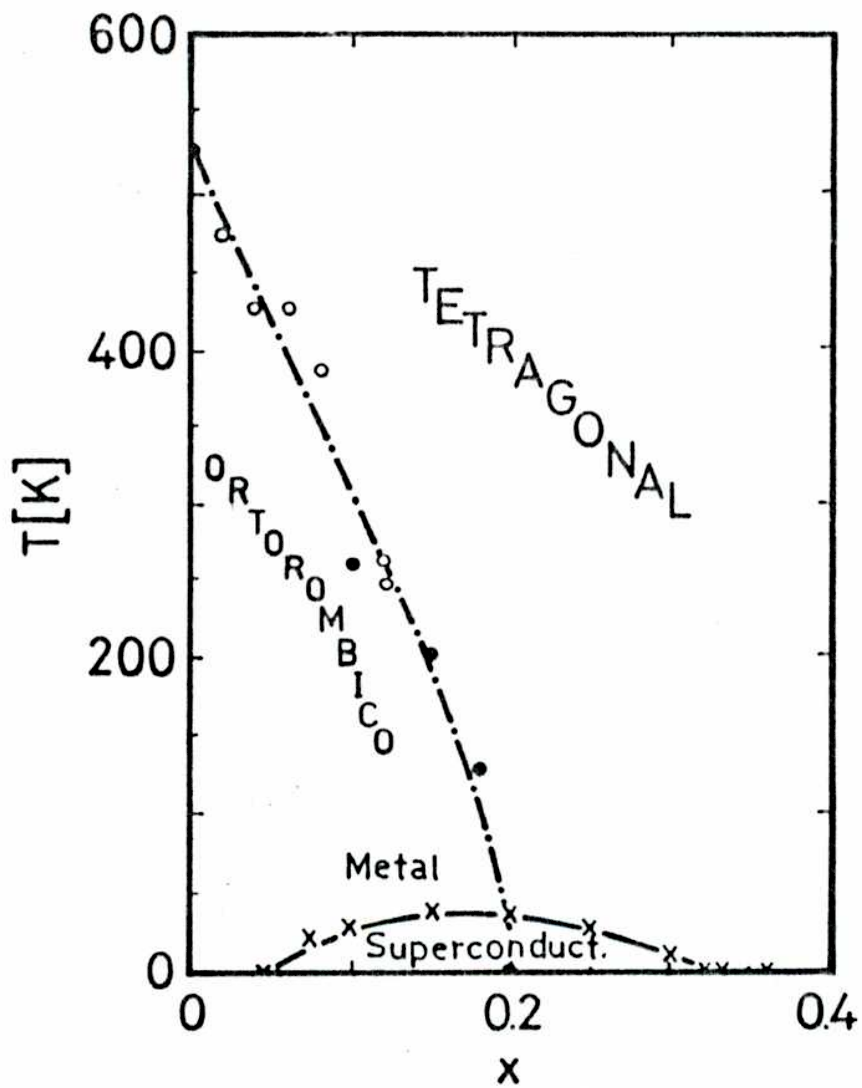


Figura IV.1 : Diagrama de fases del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Torrance 1989).

muestras completamente oxigenadas, la temperatura de comienzo de la transición T_{CO} , es de 37 K y el ancho de la transición de aproximadamente 10 K.

El $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ es del tipo perovskita y se esquematiza en la Fig. IV.2. La perovskita es una estructura compacta de fórmula general ABX_3 . Casi todas las perovskitas de tierras raras son óxidos con el ión tierra rara ocupando los sitios A. Como son estables en el estado trivalente, la relación de valencia es $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ y generalmente son policristalinas. El nombre proviene del arreglo encontrado en el mineral llamado perovskita (CaTiO_3), que presenta una estructura ortorómbica. El ión B — en este caso el Cu — está en coordinación octaédrica y el A — en este caso el La, Sr — en coordinación dodecaédrica con los iones oxígeno. Puede pensarse al catión A como centrado con los cationes B en los vértices y los oxígenos en los centros de los ejes del tetraedro. Los octaedros de oxígeno son estructuras básicas y cabe diferenciar los oxígenos coplanares con el Cu de aquéllos fuera del plano, pues son estos últimos los sitios donde se producen las vacancias. Los prerequisites para esta estructura son entonces octaedros que comparten los vértices y contienen un catión pequeño B (Cu) en coordinación octaédrica, y un catión A (La, Sr) relativamente grande en los intersticios de la estructura generada por los octaedros.

Para una concentración de Sr de $x = 0.2$, el compuesto es tetragonal en todo el rango de temperaturas, lo que no es válido para otras concentraciones como por ejemplo para $x = 0.15$ donde el compuesto presenta una transición tetragonal-ortorómbica a $T = 200$ K. Para $x = 0.2$, los parámetros de red son $a = 3.780 \text{ \AA}$ y $b = 13.274 \text{ \AA}$ (Politis 1987).

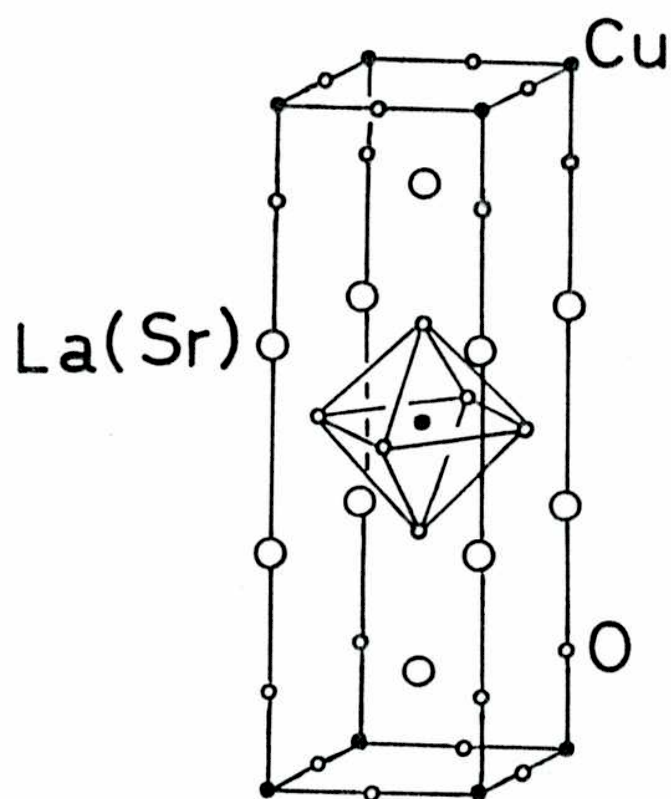


Figura IV.2 : Estructura cristalina del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

IV.2 El caracter cerámico de las muestras

Una de las características esenciales de las muestras estudiadas es su caracter cerámico. En la fabricación de un cerámico hay una secuencia de tres procesos : primero la producción del compuesto en forma de un polvo cuyos granos son denominados granos cerámicos de partida, segundo el prensado, o sea la consolidación del polvo a temperatura ambiente para formar un sólido compacto poroso que en general tiene hasta un 50 % del volumen no ocupado, y por último el sinterizado que consiste en la densificación del compacto para formar un sólido de baja porosidad a través de un tratamiento térmico.

El primer proceso determina el tamaño de grano mínimo que tendrá el cerámico al final de su fabricación, ya que el proceso de sinterizado puede producir crecimiento de los granos. No es fácil fabricar una muestra de alta densidad, es decir de densidad cercana a la del cristal y grano cerámico pequeño.

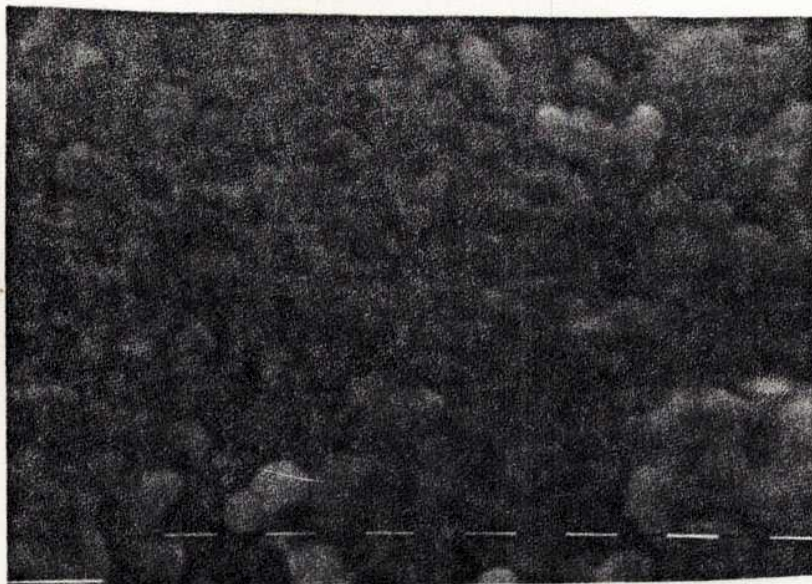
Existen diferentes métodos para fabricar el $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ -y en polvo y cada uno de ellos determina un tamaño típico de grano de partida: por molienda, coprecipitación y liofilización. En el método por molienda se mezclan manualmente los óxidos y carbonatos en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata para homogenizar y mejorar los contactos entre los reactivos. Después de calcinados a 1100 C, temperatura a la que reaccionan para dar el producto, se repite el proceso de molienda ya que el producto se obtiene en un agregado irregular, que debe molerse para obtener una granulometría adecuada y mejorar la fluidez del polvo que deberá prensarse y sinterizarse . En el método por coprecipitación, los reactivos están en fase líquida (los óxidos y

carbonatos disueltos en un solvente apropiado) Se ingresa un reactivo que produce la precipitación a un polvo precursor de los óxidos y a través de un tratamiento térmico, se descompone la base orgánica de los precursores para obtener el compuesto. Se obtiene así el producto con granulometría fina. En el método de liofilización, nuevamente se parte de fase líquida, pero el solvente se vaporiza para dejar un residuo que deberá someterse a tratamientos térmicos a fin de que reaccione y se obtenga un compuesto con granulometría menor a la del método anterior.

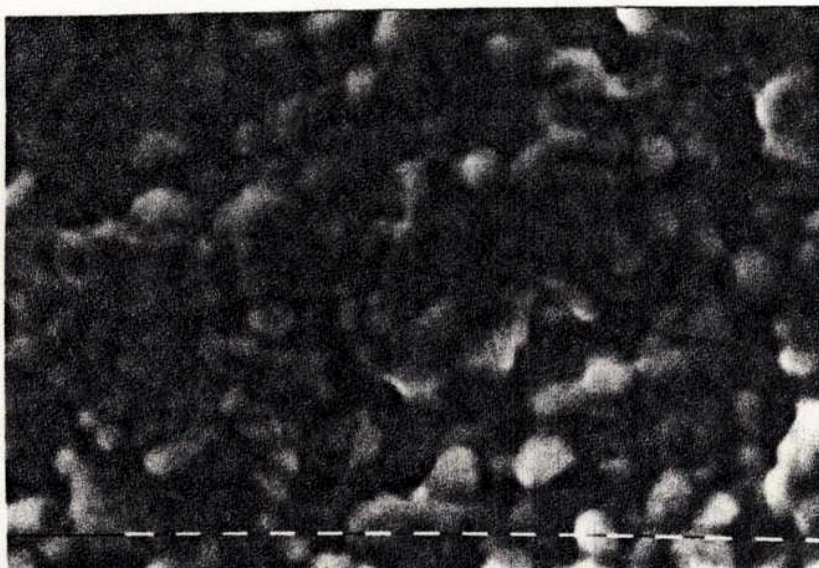
El prensado se efectuó en todos los casos con un método convencional utilizando una prensa de aproximadamente 5 Tn/cm^2 durante unos minutos. La temperatura de sinterizado fue de 1100 C .

La Tabla IV.1 presenta un resumen del método de fabricación de cada muestra y el tamaño de grano promedio final para cada muestra. El tamaño de grano se determinó a través de microscopía electrónica de barrido en el microscopio de la CNEA, Constituyentes. La densidad se midió con un método convencional de determinación del volumen y pesada.

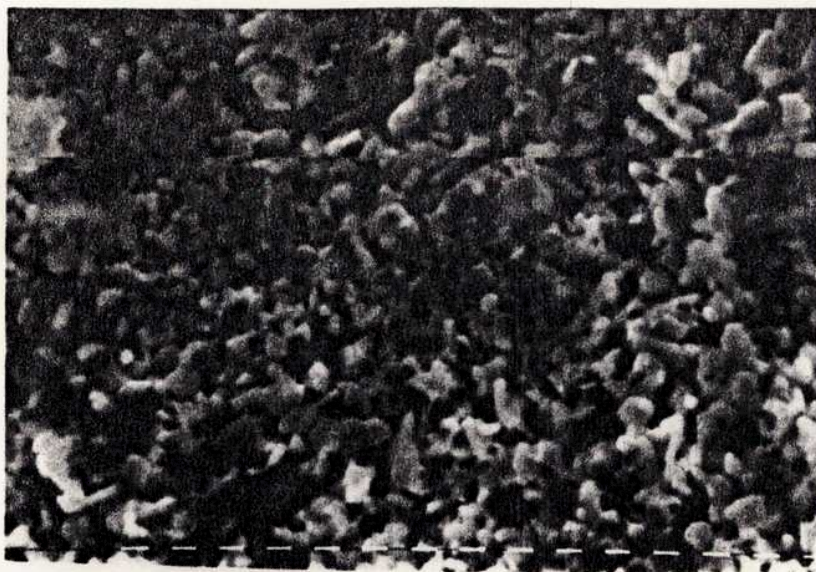
Las fotografías muestran los tamaños de grano de las muestras 2M, 3M y 5M, como se observaban en el microscopio, así como una fotografía de la muestra 3M antes de ser sinterizada. En este caso se observa claramente como un tratamiento térmico a temperatura suficientemente elevada (1100 C), puede producir el crecimiento del grano. También se presentan las fotografías de la muestra 171 después de las dos desoxigenaciones realizadas (ver Sección IV.4) a aproximadamente 500 C , sin que se modifique sustancialmente el tamaño de grano. Las fotos de las muestras 171, 172 y 174 fueron presentadas oportunamente (D'Ovidio 1987).



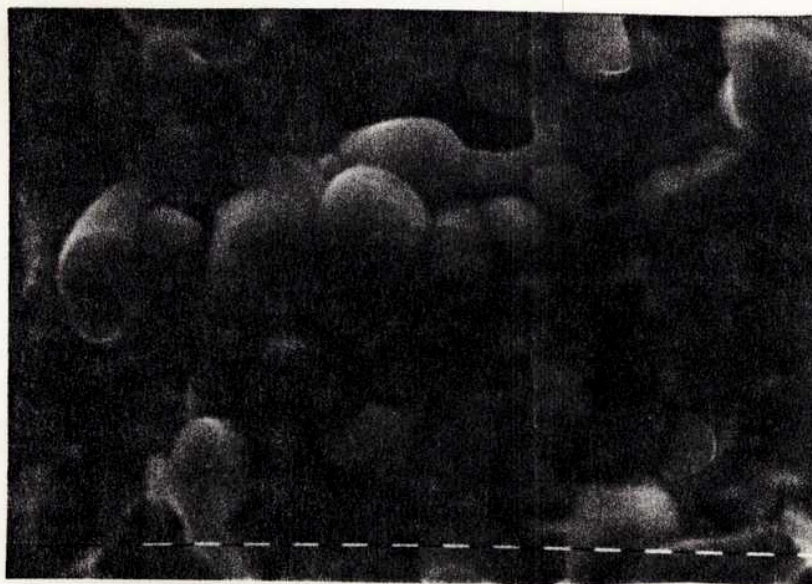
Muestra 2M. Escala 1 μ
Tamaño de grano
promedio 2 micrones



Muestra 3M. Escala 1 μ
Tamaño de grano
promedio 3 micrones



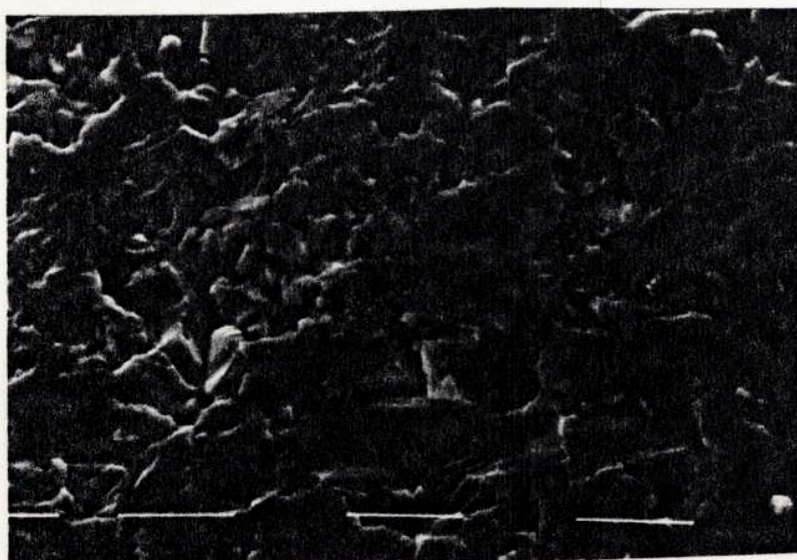
Muestra 3M. Escala 1μ
Antes de sinterizar.



Muestra 5M. Escala 1μ
Tamaño de grano
promedio 5 micrones



Muestra 171. Escala 10 μ
Desoxigenación 1 (ver
Sección IV.4)



Muestra 171 . Escala 10 μ
Desoxigenación 2 (ver
Sección IV.4)

Tabla IV.1

Muestra	método	«grano»(μ)	densidad(gr/cm^3)
2M	liofilización	2	3.50
3M	liofilización	3	5.55
5M	coprecipitación	5	5.82
171	molienda	10	6.21
174	molienda	50	6.25
172	molienda	100	6.72

Tabla IV.1: Método de fabricación, tamaño de grano en micrones determinado por microscopía electrónica de barrido y densidad de las muestras en gr/cm^3 determinada por pesada y medición de volumen.

IV.3 Mediciones realizadas por otros investigadores

La mayor parte de los estudios de transporte de calor para este material, fue hecho en muestras cerámicas. En la Fig IV.3 se muestran los datos obtenidos por otros investigadores, para valores de $x=0, 0.15$ y 0.2 . Los datos para una de las muestras estudiadas en este trabajo también figuran, y es evidente que los resultados dependen del método de fabricación, tamaño de grano, porosidad, estado de oxigenación, etc. de las muestras, especialmente teniendo en cuenta que no se reportan correcciones por densidad en los resultados. Los datos para una de las muestras estudiadas en este trabajo también figuran, y es evidente que los resultados dependen del método de fabricación, tamaño de grano, porosidad, estado de oxigenación, etc. de las muestras,

especialmente teniendo en cuenta que no se reportan correcciones por densidad en los resultados.

El aporte a la conductividad térmica por electrones en el estado normal, no excede el 10% del total, cuando se lo estima a partir de los valores de resistividad eléctrica suponiendo válida la ley de Wiedemann-Franz. Como los fonones son los portadores mayoritarios, se podría esperar un aumento de la conductividad al disminuir la temperatura por debajo de la transición superconductora, como en el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, y, debido a que desaparecen los electrones como centros de dispersión al condensarse. Sin embargo aquí sólo se nota un cambio de pendiente posiblemente debido a que ya en 40 K la disminución en la población de fonones compensa el aumento del camino libre medio l_f , y la presencia de otros centros de dispersión limitan por otro lado el crecimiento de l_f . La conductividad térmica por debajo de la temperatura crítica es aproximadamente proporcional a $T^{1.4}$ y a $T^{0.5}$ para temperaturas mayores a T_c . En el rango de temperaturas entre 1 y 40 K se han interpretado los resultados como debidos a la presencia de sistemas a dos niveles (Nuñez Regueiro 1987) y para temperaturas por debajo de 1 K, se observó una dependencia casi lineal en T (Uher 1988) interpretada como debida a la presencia de electrones no condensados.

Existen tres recopilaciones de propiedades térmicas para los superconductores de alta temperatura crítica, incluyendo los compuestos con Ytrio y Bismuto (Nuñez Regueiro 1990, Uher 1989 y Fischer 1988)

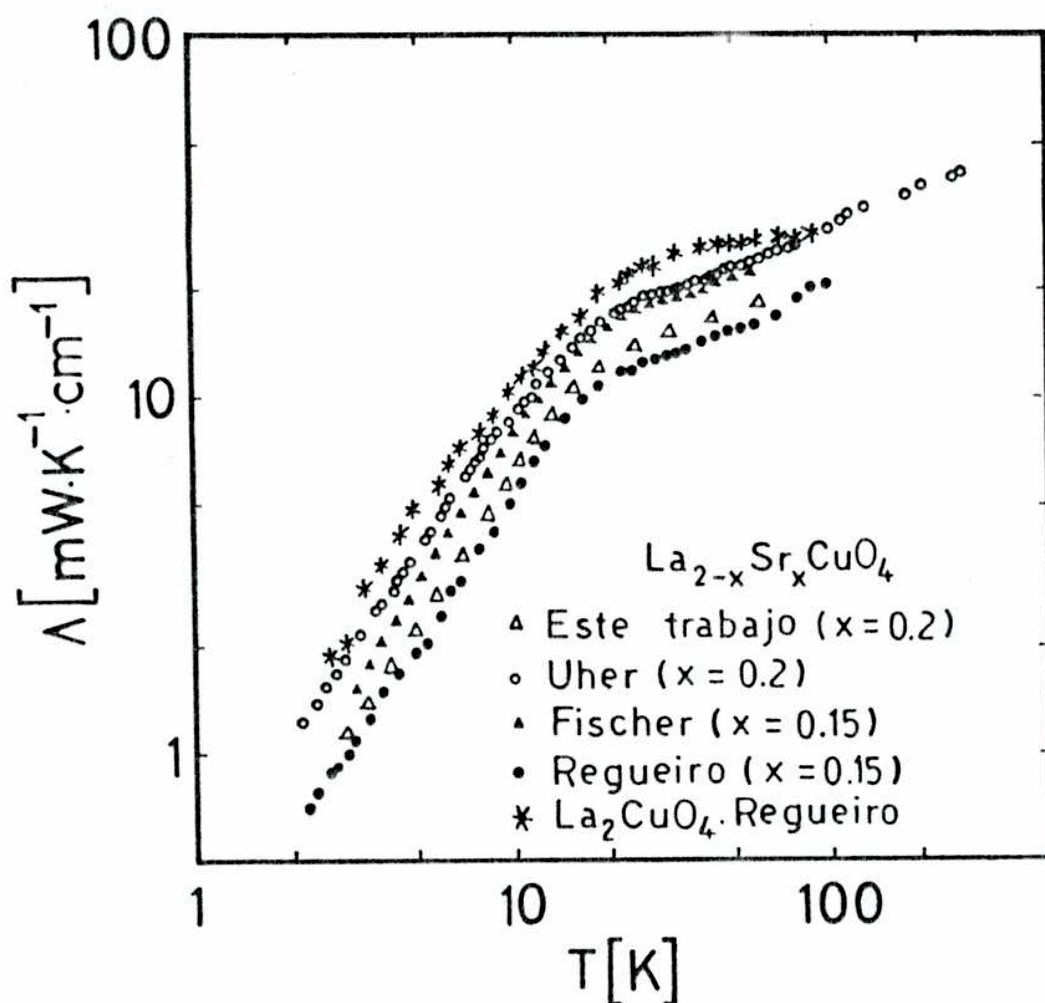


Figura IV.3 : Conductividad térmica de muestras cerámicas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Los resultados, que no han sido corregidos por densidad, difieren probablemente no sólo a las distintas composiciones, sino debido a los diferentes tamaños de grano y porosidad de las muestras. ($x=0.2$ (este trabajo); $x=0.15$ (Nuñez Regueiro); $x=0$ (Nuñez Regueiro); $x=0.15$ (Fischer 1988); $x=0.2$ (Uher 1987))

IV.4 La conductividad térmica en función del tamaño de grano

Los sistemas conocidos como superconductores de alta temperatura crítica presentan una conductividad térmica inesperadamente baja comparada a otros superconductores tradicionales. En el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ por ejemplo, se ha obtenido una dependencia en T^3 para las muestras cerámicas de baja densidad y tamaño de grano pequeño del orden de 1μ (Heremans 1986). Sin embargo, este mismo compuesto cuando fabricado con tamaño de grano de 200μ y alta densidad, presenta una ley T^2 , con un valor absoluto de conductividad térmica sustancialmente mayor (Izbizky 1988). A bajas temperaturas, para muestras de baja densidad y tamaño de grano intermedio (aproximadamente 10μ) la dependencia en la conductividad térmica con la temperatura es similar a la de los cerámicos aislantes (Uher 1988) que se describieron en la Sección III.1 a. La situación para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ se aclara con la medición en monocristales (Graebner 1987), cuyo resultado se ajusta a una ley en T^2 en el rango comprendido entre 0.1 y 10 K.

Esta ley cuadrática también fue el resultado para las mediciones realizadas en monocristales de otro superconductor de alta temperatura crítica $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$. Estos resultados indican claramente que no se está en presencia de conducción térmica por fonones dispersados por los bordes del cristal, lo que daría una ley tipo T^3 , sino en presencia de otros procesos de dispersión intrínsecos de estos materiales y que responden a la misma dependencia que la dada por dispersión con sistemas a dos niveles, descrita en la Sección III.1.d

Queda entonces en evidencia que la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura sigue una ley T^2 para ambos compuestos para muestras monocristalinas y algunas de tamaño de grano alto, de manera que las desviaciones a esta ley en las muestras de pequeño tamaño de grano, resultan de la superposición de procesos intrínsecos y extrínsecos al material, éstos últimos provenientes del carácter cerámico, o sea de la existencia de granos, bordes, poros etc.

Hasta el momento es extremadamente difícil crecer monocristales de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ bien oxigenados y de dimensiones apropiadas para las mediciones. Esto no permite obtener el valor de la conductividad en forma directa. Sin embargo en este trabajo se hizo una sistemática en función del tamaño de grano, para determinar a partir de que tamaño se mide un aporte intrínseco.

Fue con este fin que se fabricaron las muestras descritas más arriba y caracterizadas en la Tabla IV.1. En esta sistemática, es importante mantener constante no sólo la composición sino el contenido de oxígeno, que como se describirá más adelante, afecta drásticamente la conductividad eléctrica y de manera más suave la conductividad térmica.

Para determinar si el estado de oxigenación de las muestras era equivalente, se midió la resistividad eléctrica. Cabe resaltar que la oxigenación es más difícil de completar cuanto mayor sea el tamaño de grano debido a que se retardan los procesos de difusión.

La Fig.IV.4 muestra las curvas de resistividad eléctrica de las distintas muestras, que fue medida como se describió en el Capítulo II. Se observa un estado de conducción en régimen metálico para todas las muestras, siendo más

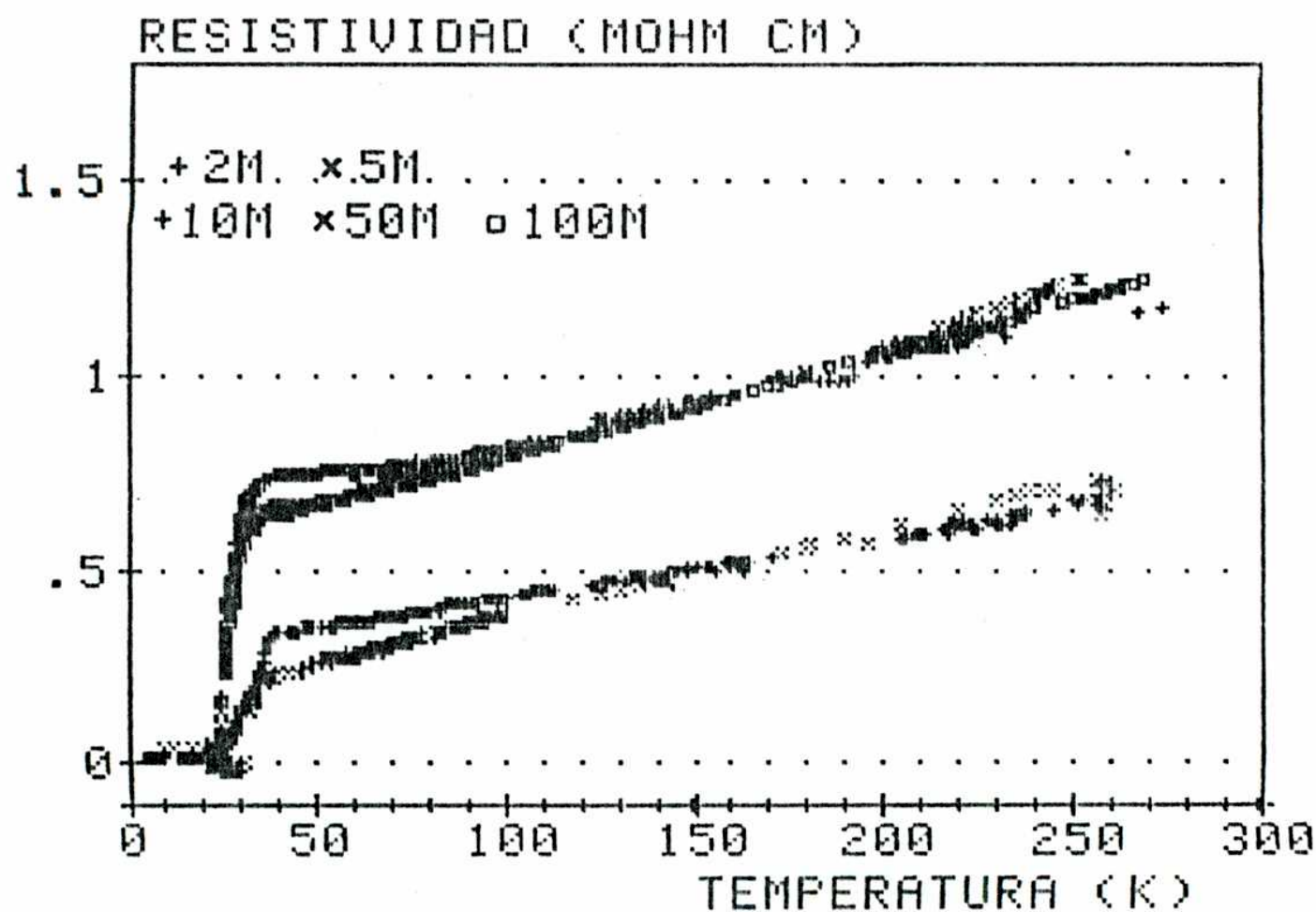


Figura IV.4 : Resistividad eléctrica en función de la temperatura para muestras de diferente tamaño de grano, corregida por densidad. El estado de oxigenación es equivalente.

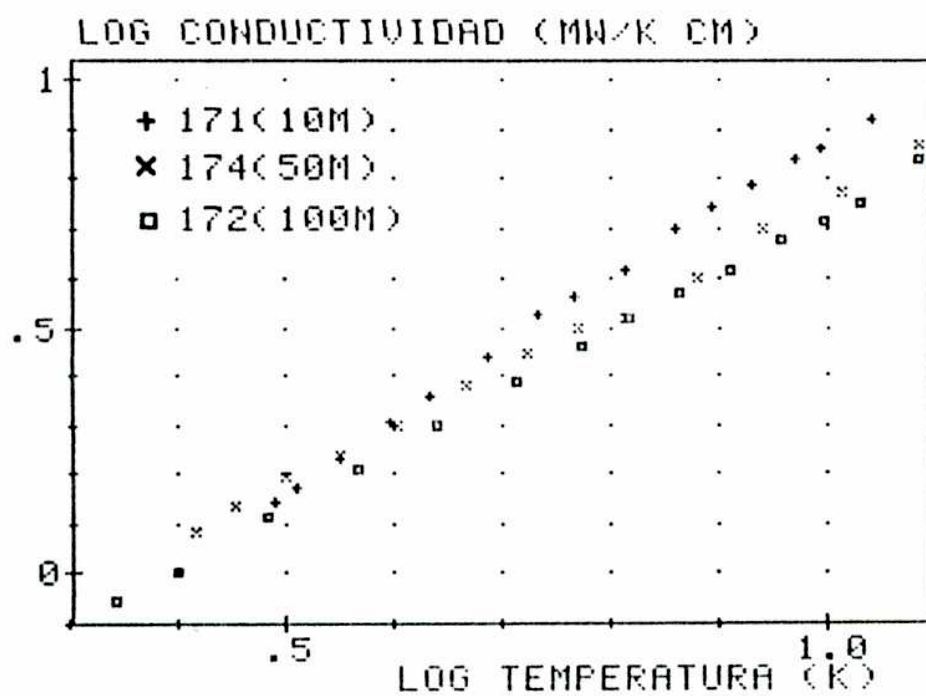
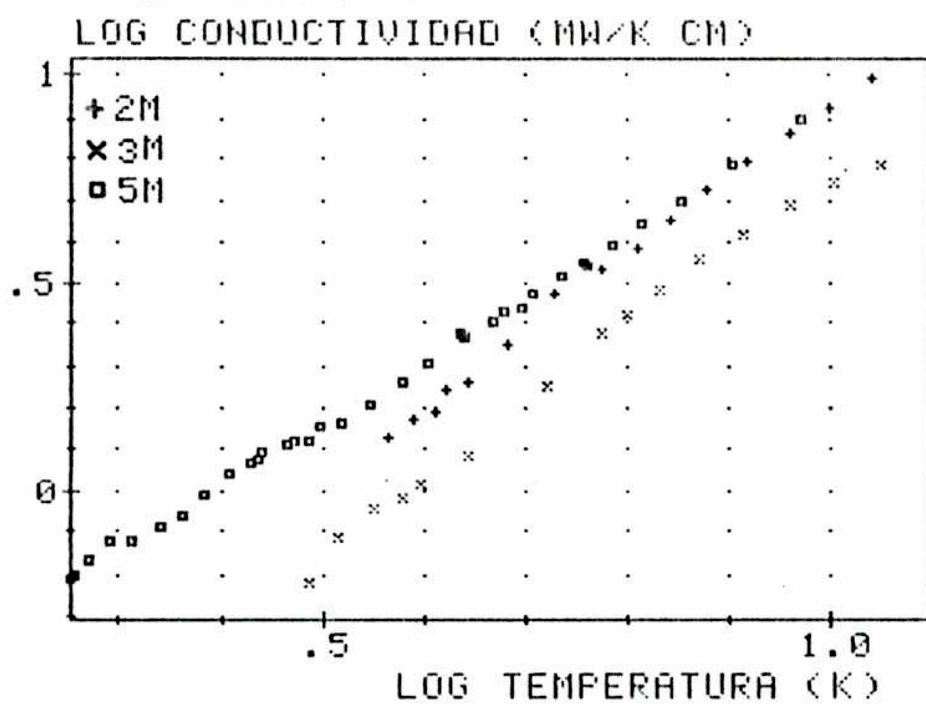


Figura IV.5 : Conductividad térmica para muestras de diferente tamaño de grano, corregida por densidad

resistivas las de mayor tamaño de grano. En la Fig IV.5 se presentan las curvas de conductividad térmica para las diferentes muestras medidas como se indicó también en ese Capítulo. Todos los datos presentados fueron corregidos por densidad según la Ec.III.7, y teniendo en cuenta que la densidad teórica es de $7\text{gr}/\text{cm}^3$ es inmediato calcular la fracción x_1 , que está dada por el cociente entre la densidad real y la teórica.

Se observa una tendencia clara hacia potencias mayores al disminuir el tamaño de grano y ajustando estas curvas con una función ΛT^n , se obtuvieron los valores de n que se resumen en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2

Muestra	2M	3M	5M	171	174	172
d(μ)	2	3	5	10	50	100
n	1.9	1.8	1.5	1.4	1.2	1.2

Tabla IV.2 : Tamaño de grano y exponente para el ajuste $\Lambda \propto T^n$. Se observa una tendencia hacia dependencia en T^3 al disminuir el tamaño de grano

No se obtuvo una ley en T^3 aun para los granos menores, por lo que se analizaron las curvas pensando en la coexistencia de diferentes procesos de conducción. Los procesos considerados y sus dependencias con la temperatura se enumeran a continuación:

FONONES DISPERSADOS POR:

- 1) defectos puntuales ($\Lambda.T^{-1}$)

- 2) fallas de apilamiento o electrones con $l_e < \lambda_f$ (A.T)
- 3) desorden en regimen de plateau (D)
- 4) desorden en regimen cuadrático (B.T²)
- 5) bordes de grano (C.T³)

ELECTRONES DISPERSADOS POR:

- 1) impurezas o bordes de grano (E.T)

Las expresiones de los parámetros A, B, C, D y E en función de magnitudes físicas microscópicas figuran en el Capítulo III

Dado el número de datos experimentales por curva y la extensión del rango de análisis, se decidió contemplar de a dos procesos por vez, de manera de ajustar los resultados a dos parámetros libres. En el caso de contemplar a los fonones como únicos portadores de calor, hay cinco procesos mencionados, que tomados de a dos, proveen 10 ajustes diferentes. En el caso de considerar electrones y fonones como portadores, se tendrán cinco ajustes adicionales. Dado que se estudian muestras de 6 tamaños de grano diferentes, y como se verá a continuación, dos estados de oxigenación extra para una de las muestras, hay que analizar en cada caso 8 curvas experimentales, lo que implica realizar 120 ajustes, cada uno proveyendo dos parámetros. El análisis sin embargo, puede facilitarse porque hay algunas dependencias funcionales en temperatura que pueden descartarse directamente.

En el caso de considerar solamente a los fonones como portadores del calor, y los 4 ajustes que incluyen dispersión por defectos puntuales, se tienen las siguientes expresiones para la conductividad térmica (Hay que tener

presente que si se considera un único sistema de portadores dispersado a través de dos procesos diferentes, éstos están en serie.

- a) $\Lambda^{-1}(T) = (AT^{-1})^{-1} + (AT)^{-1}$ Def ptuales y fallas apilam.
- b) $\Lambda^{-1}(T) = (AT^{-1})^{-1} + (D)^{-1}$ Def ptuales y desorden (plateau)
- c) $\Lambda^{-1}(T) = (AT^{-1})^{-1} + (BT^2)^{-1}$ Def ptuales y desorden
- d) $\Lambda^{-1}(T) = (AT^{-1})^{-1} + (CT^3)^{-1}$ Def ptuales y bordes grano

El primer caso provee uno de los parámetros (A) negativo. El segundo, una ley lineal para la inversa de la conductividad que no es satisfactoria. Para los dos restantes, las curvas ajustadas son del tipo de las que se muestran en la Fig IV 6a y 6b y por lo tanto no son aceptables. Por lo tanto, ningún ajuste que incluya fallas puntuales como centros de dispersión reproduce los datos experimentales

Considerando los dos ajustes que contienen un término del plateau (son dos pues no tiene sentido la combinación con el término cuadrático), resultan las siguientes expresiones para la conductividad térmica:

- e) $\Lambda^{-1}(T) = (D)^{-1} + (AT)^{-1}$ Plateau y fallas apilamiento
- f) $\Lambda^{-1}(T) = (D)^{-1} + (CT^3)^{-1}$ Plateau y bordes de grano

La primer expresión es funcionalmente inadecuada, y la segunda provee un ajuste como el que se muestra en la Fig IV.6 c, que indica que no es un buen modelo para las curvas medidas. Un término representando al "plateau" de los amorfos, no puede reproducir las mediciones.

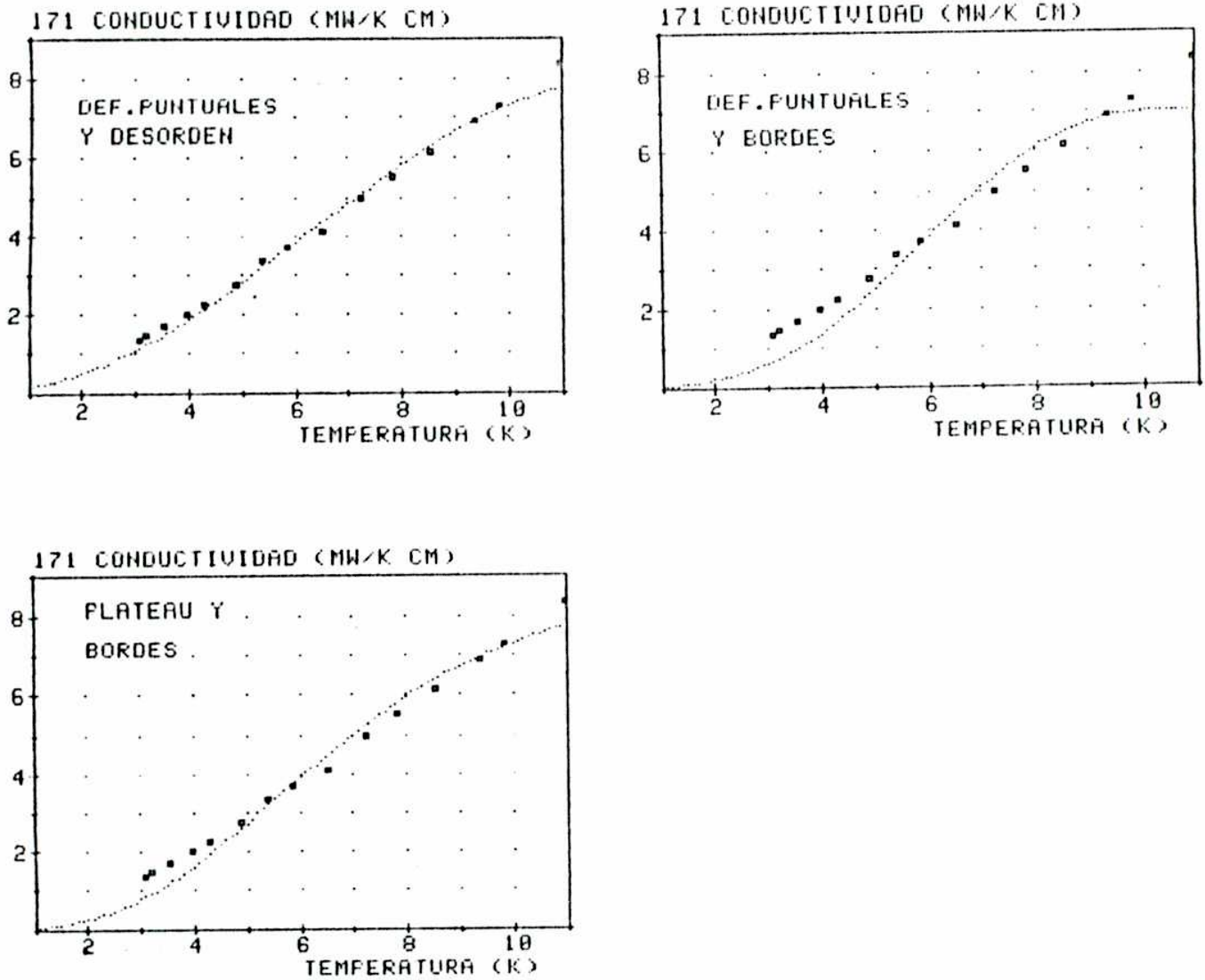


Figura IV.6 : En la figura se muestran los siguientes ajustes a los datos experimentales para la muestra 171: a) fonones dispersados por defectos puntuales y desorden en régimen T^2 ; b) fonones dispersados por defectos puntuales y bordes de grano; c) fonones dispersados por desorden en régimen de "plateau" y bordes de grano. Se observa en los tres casos una tendencia funcional que no es apropiada.

Quedan sólo tres formas funcionales por analizar para la conducción por fonones, pero la que contiene dispersión por desorden y por bordes de grano, provee uno de los parámetros de ajuste negativo (C), sin sentido físico.

Por lo tanto, se presentarán los datos de sólo los siguientes ajustes para la conducción por fonones :

$$1) \Lambda^{-1}(T) = (A T)^{-1} + (C T^3)^{-1} \quad \text{fonones vs fallas de apilamiento o electrones y bordes de grano}$$

$$2) \Lambda^{-1}(T) = (A T)^{-1} + (B T^2)^{-1} \quad \text{fonones vs fallas de apilamiento o electrones y desorden}$$

Si ahora se toma en cuenta el transporte de calor por electrones, las 5 posibilidades son:

$$g) \Lambda(T) = E T + A T^{-1} \quad \text{electr. y fonones vs defectuales}$$

$$h) \Lambda(T) = E T + D \quad \text{electr. y fonones vs plateau}$$

$$i) \Lambda(T) = E T + A T \quad \text{electr. y fonones vs fallas apilamiento}$$

$$j) \Lambda(T) = E T + B T^2 \quad \text{electr. y fonones vs desorden}$$

$$k) \Lambda(T) = E T + C T^3 \quad \text{electr. y fonones vs bordes de grano}$$

Del primer caso se obtuvo el parámetro $A < 0$, lo que no tiene sentido físico. El segundo y tercer ajuste pueden descartarse ya que dan una dependencia lineal en T.

Quedan dos formas funcionales para analizar en la conducción en paralelo de electrones y fonones, y estas son las dos últimas:

3) $\Lambda(T) = (ET) + (BT^2)$ electrones en paralelo con fonones dispersados por desorden

4) $\Lambda(T) = (ET) + (CT^3)$ electrones en paralelo con fonones dispersados por bordes de grano.

En la Sección siguiente se analizan en detalle los ajustes 1), 2), 3) y 4).

IV.4.1 Resultados de los ajustes

En esta sección se presentan los resultados de los ajustes que podrían describir el transporte de calor en el $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$, y a continuación se discutirán los resultados y se concluirá acerca de cuáles son los procesos dominantes. Los valores se presentan en las tablas con las cifras significativas.

En la Tabla IV.3 se tabulan los parámetros que resultaron del ajuste 1) $\Lambda^{-1}(T) = (AT)^{-1} + (CT^3)^{-1}$, donde las unidades de A son $\text{mW K}^{-2} \text{cm}^{-1}$ y las de C son $\text{mW K}^{-4} \text{cm}^{-1}$. Si se interpreta el término lineal como correspondiente a fonones dispersados por fallas de apilamiento, entonces el parámetro A (Ec III.19) es una función de las dimensiones promedio de la celda unidad, $a \approx 6 \text{ \AA}$, la constante de Gruneisen $\gamma \approx 1$, y el número promedio de fallas de apilamiento por unidad de longitud N_p . Si en cambio, se lo interpreta

como representando conducción Λ_{ef} de fonones dispersados por electrones bajo la condición que el libre camino medio electrónico l_e es menor que la longitud de onda del fonón, la conductividad térmica de ese proceso es $\Lambda.T$, que se tabula para 1 K en mW/K cm.

El término $C T^3$, que representa la dispersión de fonones contra bordes de grano, tiene la expresión dada en la Ec III.6, donde la velocidad del sonido $v = 5 \cdot 10^5$ cm/s (Fischer 1988).

La dispersión standard σ de cada ajuste, resultó menor que el 0.5 %, y en la Fig. IV.7.a se presenta el ajuste para una de las muestras

Tabla IV.3

Muestra	A	C(10 ⁻²)	d(μ)	N_p^{-1} (Å)	$K_{fe}(1K)$	$\sigma(10^{-3})$
2	1.2	4.3	2.7	2700	1.2	3
3	0.68	2.8	1.7	1600	0.68	3
5	0.87	7.9	4.9	2000	0.87	3
10	0.81	8.8	5.5	1900	0.81	0.5
50	0.56	32	20	1300	0.56	3
100	0.53	24	14	1200	0.53	0.5

Tabla IV.3 : Cálculo del tamaño de grano promedio d en micrones, distancia promedio entre fallas de apilamiento N_p^{-1} en Angstrom, y conductividad fonónica vs electrones K_{fe} a 1 K en mW/K cm a partir del ajuste descrito en el texto, en función del tamaño de grano.

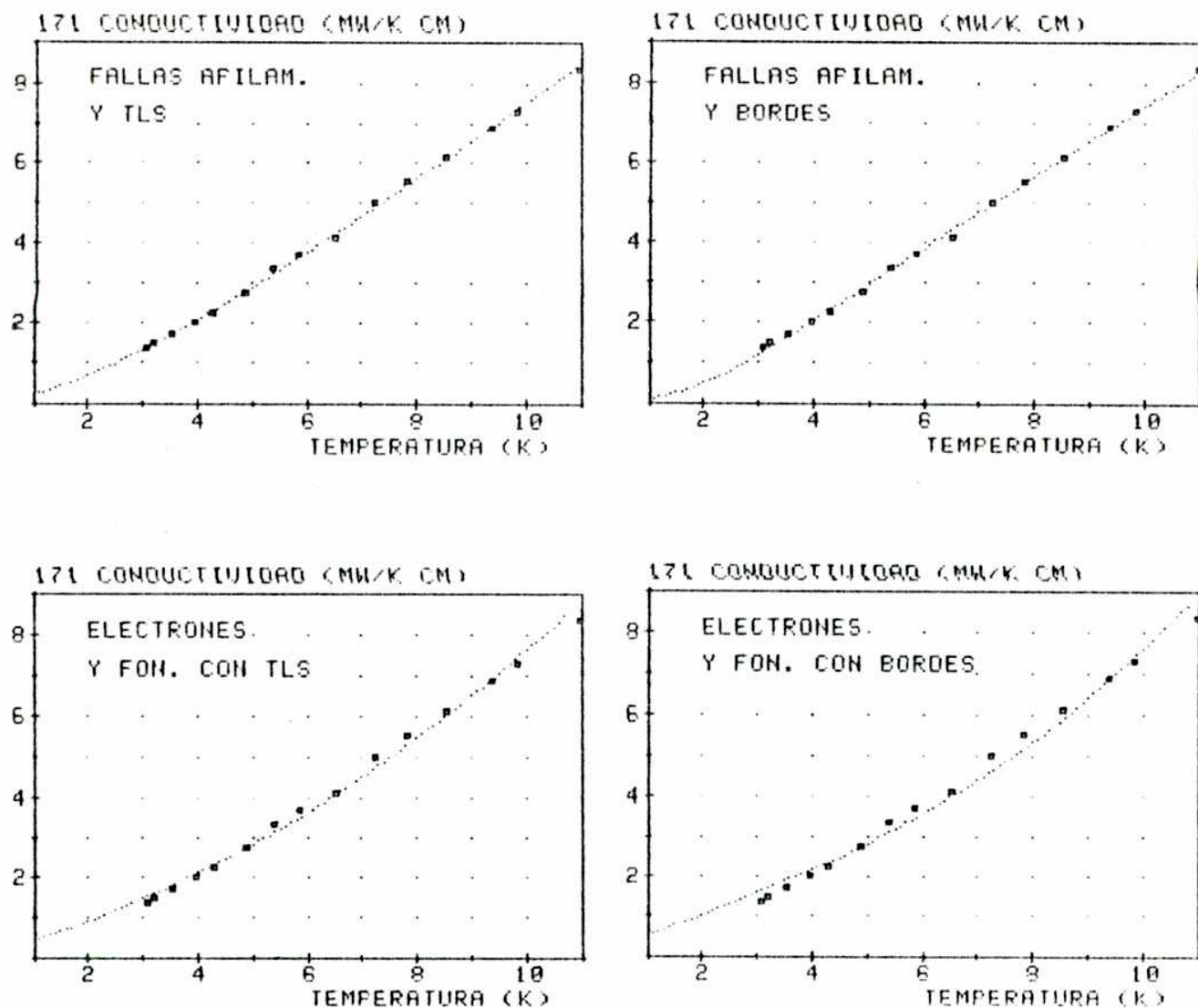


Figura IV.7 : En la figura se muestran los siguientes ajustes a los datos experimentales para la muestra 171: a) fonones dispersados por fallas de apilamiento y desorden en régimen T^2 ; b) fonones dispersados por fallas de apilamiento y bordes de grano; c) electrones dispersados por bordes de grano y fonones dispersados por desorden en régimen T^2 y d) electrones y fonones dispersados por bordes de grano. Como se discute en el texto, los mejores ajustes son los dos primeros y de éstos se deducen parámetros físicos muy razonables. A pesar de que los ajustes c) y d) parecen satisfactorios, los parámetros físicos calculados son incorrectos (ver texto)

En la Tabla IV.4 se presentan los parámetros que resultaron del ajuste $\kappa(T) = (A T)^{-1} + (B T^2)^{-1}$. Las unidades de B son $\text{mW K}^{-3} \text{cm}^{-1}$. Para el término lineal se hizo el mismo análisis que para el ajuste anterior, calculándose nuevamente la distancia promedio entre fallas N_p^{-1} y la conductividad fonón-electrón κ_{fe} . Del término cuadrático, puede calcularse usando la Ec.III.25 el producto $n(E)\gamma^2$ (en $10^{11} \text{erg cm}^{-3}$) contenido en la constante B, donde se usó para la densidad $\rho = 7 \text{ gr/cm}^3$ y $v = 5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ (Fischer 1988).

Tabla IV.4

Muestra	A	B(10 ⁻²)	$N_p^{-1}(\text{Å})$	$N\gamma^2$	$\kappa_{fe}(1K)$	$\sigma(10^{-9})$
2	6.5	3.4	14000	8.1	6.5	20
3	2.4	7.5	5300	3.6	2.4	6
5	1.2	24	2500	1.1	1.2	3
10	1.1	25	2400	1.1	1.1	0.3
50	0.61	70	1300	0.39	0.61	3
100	0.58	54	1300	0.50	0.58	1.1

Tabla IV.4 : Cálculo de la distancia promedio entre fallas de apilamiento N_p^{-1} en Ångstrom, densidad de estados a dos niveles $N\gamma^2$ en 10^{11}erg/cm^3 y conductividad fonónica vs electrones κ_{fe} a 1 K en mW/K cm a partir del ajuste descrito en el texto, en función del tamaño de grano.

En la Fig IV.7b se muestra el ajuste, y en las Tablas IV.5 y IV.6 se presentan los resultados de los ajustes 3) y 4) que contienen un término de conducción por electrones. El camino libre medio electrónico l_e se deduce de la constante E (en $\text{mW K}^{-2} \text{cm}^{-1}$) a través de la Ec.III.30. El valor de la densidad de portadores n , se determinó como fue indicado en la Sección III.2 a

partir de los valores de la resistividad eléctrica efectiva y extrapolada para cada muestra, resultando en todos los casos un valor de $n \approx 10 \times n_{\text{Hall}}$ o sea, $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Para calcular los parámetros $N\gamma^2$ en $10^{11} \text{ erg cm}^{-3}$ y d en micrones, se procedió como se indicó mas arriba.

Tabla IV.5

Muestra	E	B(10 ⁻²)	l_e (Å)	$N\gamma^2$	$\sigma(10^{-2})$
2	1.2	7.3	1800	3.8	7
3	1.2	4.4	1800	6.2	10
5	0.25	6.3	380	4.3	0.3
10	0.38	3.8	580	7.2	3
50	0.43	1.5	650	19	2
100	0.41	1.1	620	24	5

Tabla IV.5 : Cálculo del libre camino medio electrónico l_e en Ångstrom y de la densidad de estados a dos niveles $N\gamma^2$ en 10^{11} erg/cm^3 a partir del ajuste descrito en el texto, en función del tamaño de grano.

La Fig.IV.7c y d presenta el ajuste de las tablas IV.5 y IV.6 para una muestra.

En el próximo capítulo, se volverá sobre los valores de las Tablas IV.3,4 5 y 6 para discutir los resultados obtenidos para los diferentes parámetros físicos que pudieron calcularse.

Tabla IV.6

Muestra	E	C(10 ⁻³)	l_e (Å)	d(μ)	σ (10 ⁻²)
2	0.37	4.8	560	0.30	12
3	0.27	2.8	410	0.18	13
5	0.42	5.1	630	0.32	5
10	0.51	2.6	760	0.16	5
50	0.48	1.2	710	0.072	1
100	0.45	0.73	680	0.045	6

Tabla IV.6 : Cálculo del libre camino medio electrónico l_e en Ångstrom y del tamaño de grano promedio d en micrones a partir del ajuste descrito en el texto, en función del tamaño de grano.

IV.5 La conductividad térmica en función del estado de oxigenación

La cantidad de oxígeno presente en una muestra depende del método de fabricación y de los distintos tratamientos térmicos a los que es sometida. La resistividad eléctrica es una propiedad que depende drásticamente de la concentración de oxígeno, por lo tanto es una manera de determinar el estado de oxigenación, por lo menos cualitativamente. Esta variación con la concentración de oxígeno hizo surgir la pregunta de cuán sensible a la presencia de vacancias de oxígeno sería el transporte de calor. Se sabe (Osquiguil 1989) que el rol del Sr y del O en las propiedades de transporte de carga son diferentes.

El Sr aporta un hueco a la banda por cada átomo de La que reemplaza. El O parece no alterar el número de portadores, pero el desorden debido a las vacancias de O contribuye a localizar los estados electrónicos, produciendo una transición metal-aislante.

La figura IV.8 muestra la resistividad en función de la temperatura de la muestra 171 después de diferentes tratamientos. La muestra se colocó en un horno de atmósfera controlable, y se hicieron los tratamientos que se muestran en la siguiente tabla, donde figura la temperatura media de recocido, la presión y el tiempo del tratamiento.

Tabla IV.7

Desoxigenación	Temp (C)	Presión (Torr)	tiempo(hr)
1	490 + 20	4 10^{-4}	72
2	490 + 20	4 10^{-4}	67
3	510 + 20	3 10^{-4}	64
4	540 + 20	4 10^{-4}	18
	550 + 20	atm de He	14
	560 + 20	atm de He	48

Tabla IV.7 : Tratamientos térmicos para desoxigenar la muestra 171

No fue eficiente conectar el recinto, una vez evacuado, a la recuperación de un termo de He líquido para lograr una atmósfera de He, muy pobre en oxígeno. Es posible que la eficiencia de una desoxigenación dependa críticamente de la presión parcial de oxígeno, tal que sea distinguible 10^{-4} Torr de 10^{-5} Torr.

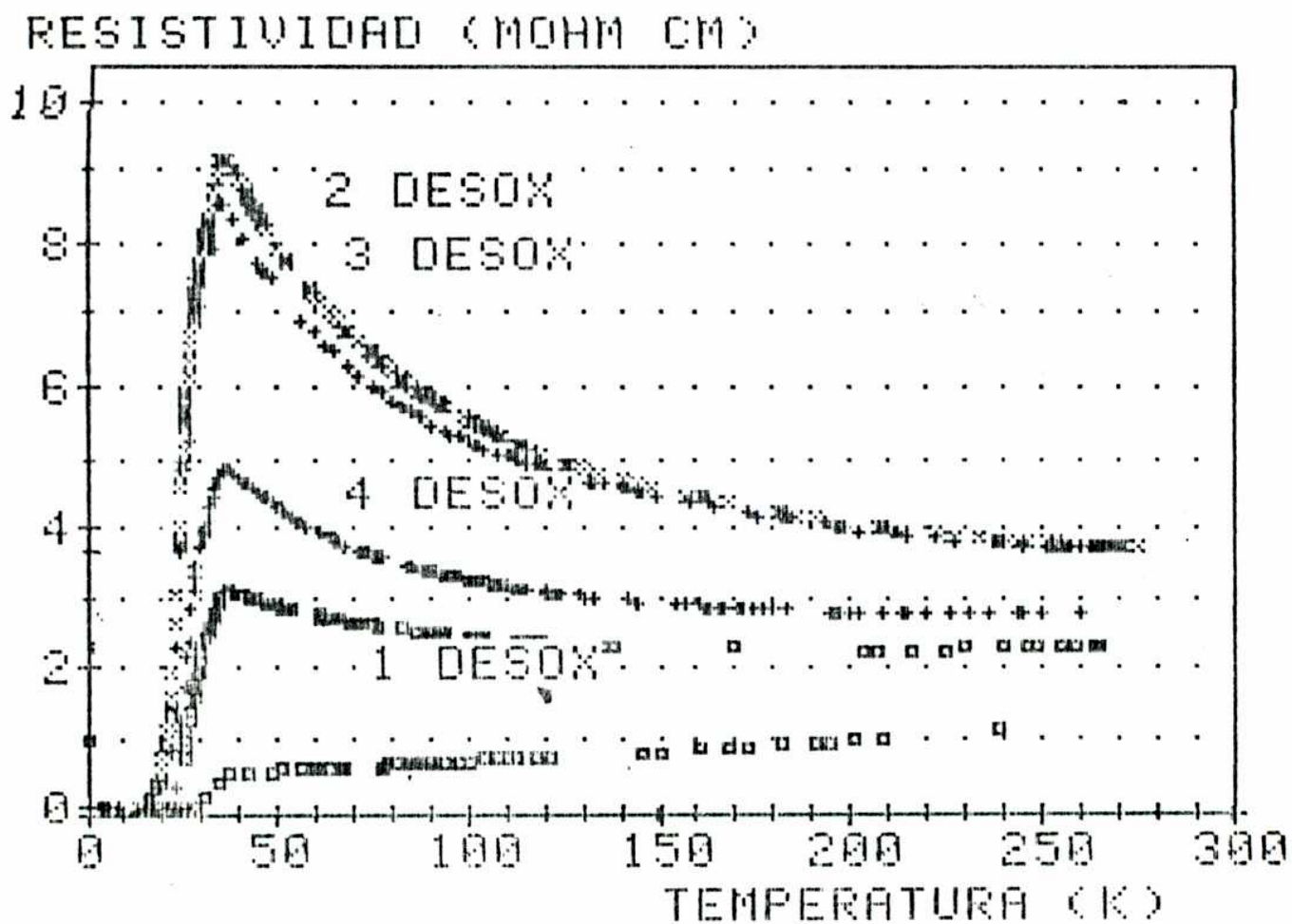


Figura IV.8 : Resistividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra 171 después de diferentes tratamientos térmicos resumidos en la Tabla IV.7

Se eligieron los estados de oxigenación 1, 2 y 3 para realizar las mediciones de conductividad térmica, ya que representan la muestra saturada en oxígeno, un estado con resistividad casi independiente de la temperatura y un estado de oxigenación en el que se observa claramente un comportamiento tipo semiconductor. El tamaño de grano fue controlado después de cada tratamiento térmico por microscopía electrónica de barrido, comprobando que el tamaño de grano medio permaneció constante, a lo sumo parecían más desdibujadas las superficies de borde de grano.

En la Fig IV.9 se graficó la conductividad térmica medida para los tres estados de oxigenación. Es evidente de estos resultados, que las modificaciones estructurales afectan de una manera mucho más atenuada al transporte de calor que al transporte de carga, y esto se debe fundamentalmente a que los portadores de calor son los fonones y que éstos se ven afectados por la dispersión contra varios sistemas. Ajustando estas curvas a una ley $A T^B$, resultaron exponentes $n = 1.3$ para ambas muestras desoxigenadas.

Las curvas medidas fueron sometidas al mismo análisis que el descrito en la sección anterior y a continuación se presentan las tablas de los valores según los diferentes ajustes.

Para el caso 1) $\Lambda^{-1}(T) = (A T)^{-1} + (C T^3)^{-1}$, dispersión de fonones por fallas de apilamiento o electrones y bordes de grano, resulta la siguiente tabla

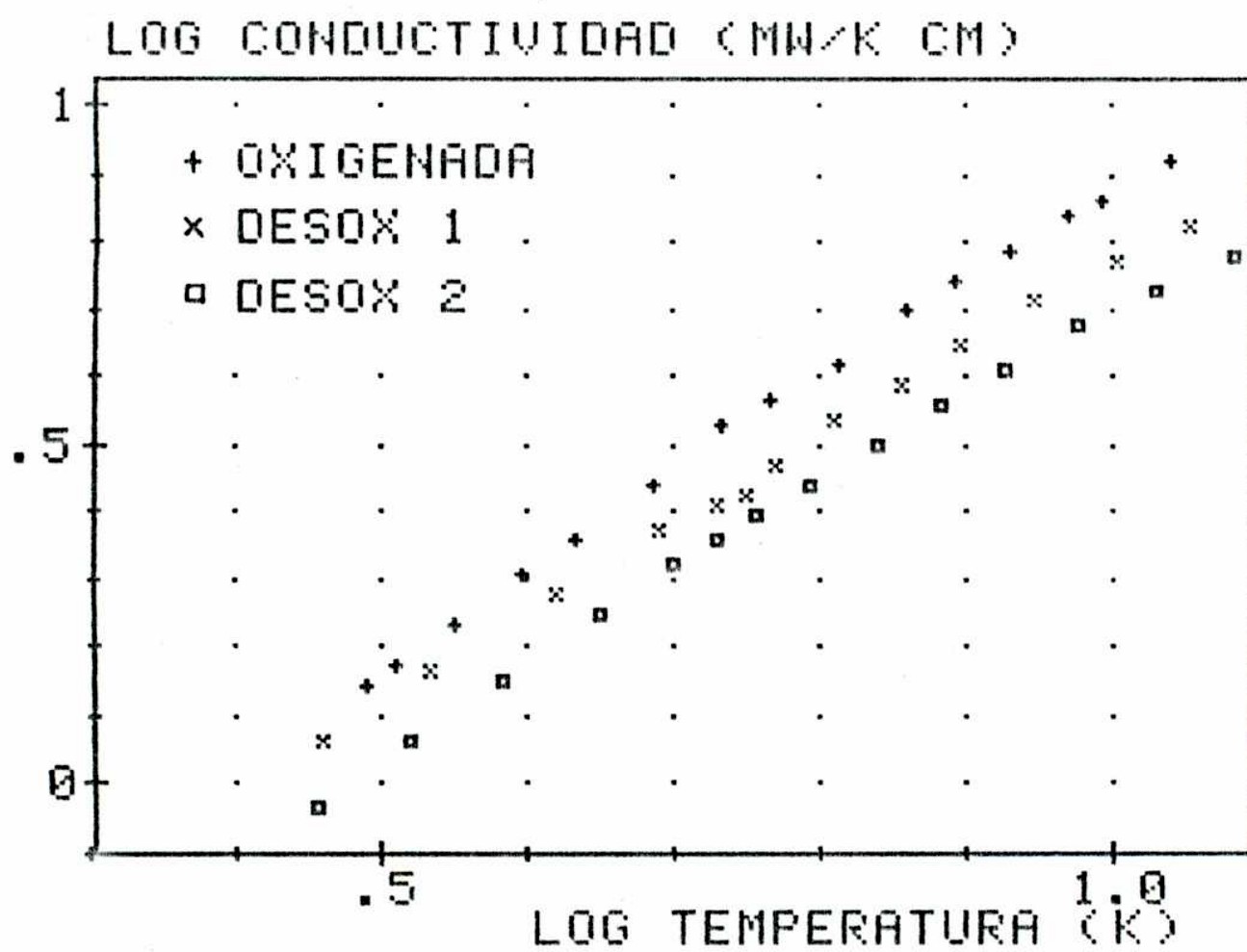


Figura IV.9 : Conductividad térmica de la muestra 171 en función de los diferentes tratamientos térmicos.

Tabla IV.8

Muestra	A	C(10 ⁻²)	d(μ)	N _p ⁻¹ (Å)	K _{fe} (1K)	σ(10 ⁻³)
oxigen	0.81	8.8	5.5	1900	0.81	0.5
desox1	0.62	9.1	5.6	1400	0.62	0.5
desox2	0.53	8.2	5.0	1200	0.53	0.5

Tabla IV.8 : Cálculo del tamaño de grano promedio d en micrones, distancia promedio entre fallas de apilamiento N_p^{-1} en Angstrom, y conductividad fonónica vs electrones K_{fe} a 1 K en mW/K cm a partir del ajuste descrito en el texto, en función del estado de oxigenación.

En la Tabla IV.9 se presentan los parámetros de ajuste para el caso en que se considera la dispersión contra fallas de apilamiento y contra desorden, o sea el caso en que $2) \Lambda^{-1}(T) = (A T)^{-1} + (B T^2)^{-1}$.

Tabla IV.9

Muestra	A	B(10 ⁻²)	N _p ⁻¹ (Å)	N _v ²	K _{fe} (1K)	σ(10 ⁻³)
oxigen	1.1	24	2350	1.1	1.1	0.3
desox1	0.73	28	1600	0.96	0.73	0.5
desox2	0.64	23	1400	1.2	0.64	0.5

Tabla IV.9 : Cálculo de la distancia promedio entre fallas de apilamiento N_p^{-1} en Angstrom, densidad de estados a dos niveles N_v^2 en 10¹¹ erg/cm³ y conductividad fonónica vs electrones K_{fe} a 1 K en mW/K cm a partir del ajuste descrito en el texto, en función del estado de oxigenación.

Para el caso en que se consideran electrones como sistema adicional de portadores de calor, resultan los datos que se tabulan en las tablas IV.10 y 11, en las que se consideró fonones dispersados por desorden y por bordes de grano respectivamente.

En la siguiente sección se hará un análisis detallado de los parámetros físicos deducidos, el libre camino medio electrónico l_e , la distancia promedio de fallas de apilamiento por unidad de longitud N_p (o la distancia promedio entre éstas N_p^{-1}), la densidad de estados a dos niveles $n(E) \gamma^2$, y el tamaño de grano cerámico promedio d , lo que permitirá determinar cuales son los procesos de transporte de calor en este sistema, y algunas propiedades estructurales del $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$.

Tabla IV.10

Muestra	E	B(10 ⁻²)	l_e (Å)	$n\gamma^2$	$\sigma(10^{-2})$
oxigen	0.38	3.8	580	7.2	3
desox1	0.37	2.2	560	13	5
desox2	0.30	2.1	510	13	2

Tabla IV.10 : Cálculo del libre camino medio electrónico l_e en Ångstrom y de la densidad de estados a dos niveles $n\gamma^2$ en 10^{11} erg/cm³ a partir del ajuste descrito en el texto, en función del estado de oxigenación.

Tabla IV.11

Muestra	E	C(10 ⁻³)	l_e (Å)	d(μ)	σ(10 ⁻²)
oxigen	0.43	2.6	760	0.16	5
desox1	0.45	1.3	680	0.08	6
desox2	0.38	1.4	560	0.09	3

Tabla IV.11: Cálculo del libre camino medio electrónico l_e en Ångstrom y del tamaño de grano promedio d en micrones a partir del ajuste descrito en el texto, en función del estado de oxigenación.

IV.6 Discusión de los resultados

En las Secciones IV.3 y IV.4 se presentaron diferentes ajustes a las curvas medidas; unos suponiendo en unos casos que los únicos portadores son fonones, y en otros se incluyó un aporte de conducción por electrones residuales. Un primer análisis descartó varios procesos y sólo los cuatro ajustes que resultaron plausibles serán estudiados en detalle a continuación, para poder concluir cuales son los fenómenos dominantes en el transporte de calor del sistema estudiado.

Se considerará en primer lugar, los dos ajustes que incluyen un aporte al transporte por electrones. Los resultados correspondientes a la dispersión de fonones por TLS en paralelo con electrones en régimen de conductividad residual, figuran en la Tabla IV.5 para diferentes tamaños de grano y en la Tabla IV.10 para diferentes estados de oxigenación. No hay una correlación

interesante ni para la densidad de estados a dos niveles $n(E) \gamma^2$ ni para el camino libre medio electrónico l_e . Además, la dispersión estándar del ajuste es un orden de magnitud mayor que para otros que se analizarán a continuación.

En el caso en que se supuso fonones dispersados por bordes de grano en paralelo con electrones (Tablas IV.6 y IV.11), se obtuvo no sólo un tamaño de grano por lo menos un orden de magnitud menor que el real, sino decreciente para muestras de grano creciente. Este argumento alcanza para descartar esta combinación de procesos.

Por lo tanto ya se puede concluir que los únicos portadores de calor en el $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$ en el rango entre 1 y 15 K, son los fonones.

Los datos correspondientes a dispersión por fallas de apilamiento o electrones con $l_e < \lambda_f$ (ambos procesos tienen la misma dependencia en T) y TLS, que figuran en las Tablas IV.4 y IV.9 para tamaño de grano variable y contenido de oxígeno variable respectivamente, merecen el siguiente comentario. Si se interpreta el término lineal (AT) como proveniente de dispersión por cargas [puede analizarse ese régimen pues $\lambda_{f\text{dom}}(10\text{ K}) \approx 50\text{ \AA}$ y a 1 K es $\approx 500\text{ \AA}$, mientras que $l_e \approx 150\text{ \AA}$ (Osquiguil 1989)], se puede calcular $\Delta_{fe} / \rho_0 T$ y graficarlo vs T / ρ_0 , donde ρ_0 es la resistividad eléctrica extrapolada a $T=0$. Estos valores deberían caer en la curva universal presentada en la Sección III.1.e. Sin embargo, para la muestra 171 por ejemplo, $\rho_0 = 0.5 \cdot 10^{-3}\text{ ohm cm}$ y $\Delta_{fe} = 1.1\text{ T mW/K cm.}$, por lo tanto $\Delta_{fe} / \rho_0 T = 2 \cdot 10^4\text{ W/K m}^2\text{ohm}$ para $T / \rho_0 = 2 \cdot 10^6\text{ K/m ohm}$.

Estos valores caen fuera de la curva extrapolada, con lo que se **puede interpretar de ahora en mas al término lineal como representando dispersión de fonones por fallas de apilamiento**. En ese caso, los valores de la distancia promedio entre dos fallas consecutivas N_p^{-1} , decrece al aumentar el tamaño de grano y al desoxigenar. Esto podría indicar que **el número de fallas de apilamiento está correlacionado con la falta de oxígeno**, porque es difícil oxigenar muestras de tamaño de grano grande.

También se observa en este ajuste que el desorden crece al disminuir el tamaño de grano y permanece invariable al desoxigenar. **Ambos datos permiten concluir que el desorden no está relacionado con las vacancias de oxígeno**.

Queda por analizar el último ajuste que incluye dispersión por fallas de apilamiento y por bordes de grano (Tablas IV.3 y IV.8). Respecto del número de fallas de apilamiento, salvo para la muestra de 2 micrones, los números coinciden en orden de magnitud con los del ajuste anterior y muestran la misma tendencia. **El tamaño calculado de los granos d , es un muy buen estimador del tamaño real**, salvo para las muestras de grano mayor a 50 micrones.

Cabe hacer mención de un trabajo reciente (Morelli por publicarse) en que se presenta por primera vez una medición en un monocristal de $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{CuO}_{4-y}$, donde se estudia la anisotropía, midiendo en dirección paralela y ortogonal a los planos CuO_2 . En ese trabajo se concluye que en la conducción perpendicular a los planos CuO_2 , los fonones son dispersados fuertemente por fallas de apilamiento, que se estimaron distanciadas en 100 Å.

Se puede concluir entonces, que en el $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$, los fonones transportan el calor y los centros de dispersión mayoritarios, ajenos a la forma estructural cerámica, son sistemas a dos niveles, no correlacionados con vacancias de oxígeno y fallas de apilamiento correlacionadas con vacancias de oxígeno.

Conclusiones

Se han desarrollado dos métodos de medición de conductividad térmica: un método estacionario a cuatro terminales y un método dinámico a dos terminales. El primero, provee resultados con baja dispersión ($\pm 1\%$), debido principalmente a que se detecta con claridad el momento en que el sistema ha llegado al régimen estacionario y recién entonces se mide. Además, el método permite descontar potencias espúreas y usar un único termómetro para determinar diferencias de temperatura.

El método dinámico a dos terminales es especialmente adecuado para muestras de baja difusividad. Se basa en el uso de un termómetro y calefactor de bajo calor específico, y requiere de un buen anclaje térmico sólo del lado frío de la muestra. El método provee curvas con una dispersión del 5%, pero reduce el tiempo de medición de horas a minutos.

El diseño del crióstato sumergible para las mediciones de conductividad térmica resultó ampliamente satisfactorio.

Otro aspecto técnico de este trabajo ha sido el diseño y montaje de una pantalla de radiación con el mismo perfil de temperaturas que el de la muestra. Este tipo de pantalla resultó muy satisfactorio para muestras de baja difusividad en el rango entre temperatura de aire líquido y ambiente, pero no fue necesario en las mediciones que aquí se reportan.

Se midió la conductividad térmica de muestras de $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ y con el método a cuatro terminales, porque los tiempos característicos eran del orden de los minutos. Se hizo una sistemática en función del tamaño de grano, para tamaños promedio de 2, 3, 5, 10, 50 y 100 micrones, a estado de oxigenación equivalente y cercano al de saturación. También se hizo una sistemática en función del contenido de oxígeno, para tres estados de oxigenación diferentes, a tamaño de grano constante.

Se estudiaron cinco procesos diferentes de conducción por fonones : dispersión por bordes de grano, por desorden en régimen T^2 y plateau, por fallas de apilamiento, por electrones y por defectos puntuales, y un proceso de conducción por electrones en el régimen de Casimir

Considerando siempre dos procesos simultáneos, se estudiaron las 15 formas funcionales de los ajustes posibles. Once de éstos resultaron inadecuados por proveer parámetros sin sentido físico, o por generar formas funcionales inadecuadas a la tendencia funcional de la curva medida. De los cuatro restantes , que parecían razonables, se pudieron descartar los que incluían transporte de calor por electrones.

Los datos experimentales para las dos sistemáticas pudieron ajustarse muy satisfactoriamente teniendo en cuenta procesos de conducción de fonones dispersados por fallas de apilamiento, desorden modelizado por sistemas a dos niveles y por bordes de grano. En un trabajo reciente sobre monocristales, (Morelli a ser publicado) se ajustaron los datos experimentales de la conductividad térmica en la dirección perpendicular a los planos Cu-O, a través de dis-

persión por fallas de apilamiento. Los valores obtenidos por el autor en la dirección perpendicular y paralela a esos planos, reproducen al 30 % los datos obtenidos en este trabajo.

De los parámetros físicos calculados a partir de las expresiones teóricas de cada proceso de conducción se concluye que

- 1) Los únicos portadores de calor en el rango entre 1 y 15 K son fonones
- 2) Los fonones son dispersados por fallas de apilamiento cuyo número por unidad de longitud, está correlacionado con el grado de desoxigenación.
- 3) Los fonones también son dispersados por sistemas a dos niveles. El desorden no correlaciona con las vacancias de oxígeno.
- 4) Para tamaños de grano menores que 50 micrones, los bordes de grano son centros de dispersión relevantes
- 5) El término lineal en la conductividad térmica que se ha reportado para mediciones por debajo de 1 K, probablemente se deba a que los bordes dejan de ser dispersores eficientes cuando el tamaño de grano es menor que $1/6$ de la longitud de onda del fonón dominante, y no a la presencia de electrones no condensados.

Referencias

- Acha, C. *Conductividad térmica a bajas temperaturas del polistireno irradiado*
Tesis de Licenciatura, Lab. Bajas Temperaturas, UBA, 1988.
- Akimitsu, J., S. Suzuki, M. Watanabe y H. Sawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27**,
L1859, 1988.
- Anderson, P. W., B. I. Halperin y C. M. Varma: Phil. Mag. **25**, 1, 1972.
- Bardeen, J., G. Rickayson y L. Tewordt: Phys. Rev. **113**, 982, 1959.
- Bardeen, J., L. N. Cooper y J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108**, 1175, 1957.
- Bekeris V., J. Talpe, M. Nuñez Regueiro, M. T. Malachevsky, C. D'Ovidio y D.
Serafini: Solid State Commun., nov. 1989 (en prensa)
- Berman, R.: *Thermal conduction in solids*, Oxford University Press, 1979.
- Cahill, D., y R. Pohl, Phys. Rev. B **35**, 8, 1987.
- Carlsaw, H. S., J. C. Jaeger: *Conduction of heat in solids*, Oxford Clarendon
Press, 2nd Ed., 1973.
- Cava R. J. et al: Nature, **332**, 814, 1988.
- Cava, R. J., R. B. van Dover, B. Batlogg y E. A. Rietman. Phys. Rev. Lett. **58**, 408,
1987.
- De Goer, A.M., J. Doulat y B. Dreyfus: J. Nuc. Mat. **17**, 159, 1965.
- De Long, J.E., O.G. Symko y J.C. Wheatley: Rev. Sci. Instrum. **42**, 147, 1971.
- Fischer, H. E., S. K. Watson y D. Cahill: Comments on condensed matter, **14**, 64,
1988.

- Freeman J.J., A.C. Anderson : Phys Rev B **34**, 5684, 1986
- Graebner, J. E., L. F. Schneemeyer, R. J. Cava, J. V. Waszczak y E. A. Rietman
High temperature superconductors, Fall Meeting Symposium
Proceedings **99**, 745, 1988.
- Guberantis, J.E. y J.A. Krumhansl J Appl. Phys. **88**, 1975.
- Hamathy, T.Z. : J. Appl. Phys. **35**, 1190, 1964.
- Hazen, R.H., L.W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, F.
J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali y A. M. Hermann:
Phys. Rev. Lett., **60**, 1657, 1988.
- Heremans, J., D.T. Morelli, G.W. Smith y S.C. Strite : Phys. Rev. B **37**, 1604,
1988.
- Izbizky, M. A., M. Nuñez Regueiro, P. Esquinazi, C. Durán y C. Fainstein Phys.
Lett. A **129**, 71, 1988
- Jackle, J.J., : Z.Phys. **257**, 212, 1972.
- Klemens, P.G. : Can. J. Phys. **35**, 441, 1957.
- Klemens, P.G. : *Solid state physics*, Academic Press, 1958.
- Kwo, J., M. Hong, R. M. Fleming, A. F. Hebard, M. L. Mandich, A. M. DeSantolo, B.
A. Davidson, P. Marsh y N. D. Hobbins: Appl. Phys. Lett., **52**, 1625,
1988.
- Landauer, R. : J. Appl. Phys **23**, 779, 1952.
- Lindenfeld, P. y W.B. Pennebacker : Phys. Rev. **127**, 1881, 1962.
- Locatelli, M. : Publicación interna, Note SBT 260/72, Centre d'Etudes
Nucleaires, Grenoble, 1972.
- Mach, J.X., J.J. Freeman and A.C. Anderson : J. Non Cryst. Solids **91**, 391, 1987.

- Maeda, H., Y. Tanaka, M. Fukitomi y T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. Lett, **27**, (2), 1989.
- Maler, K.D.R.: *Conductividad térmica a bajas temperaturas del polimetilmetacrilato*, Tesis de Licenciatura, Lab Bajas Temperaturas, UBA, 1985.
- Maler, K.D.R.: *Ensemble y ensayo experimental para la calibración de termoresistencias en el rango de temperaturas del He líquido*, Trabajo de Laboratorio II, Lab Bajas Temperaturas, UBA, 1983.
- Nuñez Regueiro, M. y D. Castello: Review enviado al Int. J. Mod. Phys. B, 1990.
- Nuñez Regueiro, M., D.Castello, M.A. Izbizky, D. Esparza y C. D'Ovidio: Phys. Rev. B, **36**, 8813, 1987.
- Ong, N. P., Z. Z. Wang, J. Clayhold, J. M. Tarascon, L. H. Greene y W. R. Mc Kinnon: Phys. Rev. B **35**, 8807, 1987.
- Osquiguil, E., L. Civale, R. Decca y F. de la Cruz: Phys. Rev. B **38**, 2840, 1988.
- Osquiguil, E. J.: *Propiedades de transporte del sistema $La_{1-x}Ni_xO_{4-y}$ y su relación con propiedades superconductoras*, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 1989.
- Parrott, J. E. y A. D. Stuckes: *Thermal conductivity of solids*, Pion Limited, London, 1975.
- Phillips, W. A.: *Amorphous solids. Low temperature properties*, editado por W. A. Phillips, Springer Verlag, 1981.
- Phillips, W.A.: J. Low Temp. Phys. **7**, 3511, 1972.
- Pippard, A. B.: Phil. Mag. **46**, 1104, 1955.
- Plummer, W. A., D. E. Campbell, A. A. Comstock: J. Am. Ceram. Soc. **45**, 310, 1962.

- Politis, C. y J. Greek : Z Phys. B **66**, 141, 1987
- Sanchez, M. J. y G. Simonelli : *Pérdidas de calor por radiación en la medición de conductividad térmica*. Trabajo de Laboratorio II, Lab. Bajas Temperaturas, UBA, 1988
- Sheng, Z. Z y A. M. Hermann. Nature, **332**, 138, 1988
- Slack, G. A. Phys. Rev. **126**, 427, 1962.
- Tait, R. H.: *Low temperature thermal properties of granular materials*. Tesis Doctoral, Cornell University, 1975.
- Talpe, J., G. Stolovitzky y V. Bekeris : Cryogenics **27**, 693, 1987.
- Talpe, J., V. Bekeris y C. Acha : Publicación interna, Laboratorio de Bajas Temperaturas, UBA, 1987.
- Talpe, J., V. Bekeris y C. Acha: Am. J. Phys Feb., 1990.
- Talpe, J. y V. Bekeris: Cryogenics **29**, 2180, 1989
- Tarascon, J. N., Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hall, M. Giroud y D. M. Hwang: Phys. Rev. B. **37**, 9382, 1988.
- Tokura, Y., H. Takagi y S. Uchida: Nature, **337**, 345, 1989.
- Torrance, J. B., A. Bezing, A. I. Nazzari, T. C. Huang y S. S. Parkin : Phys. Rev. B, **39**, 876, 1989.
- Uher, C. y J. L. Cohn : J. Phys. C **21**, L957, 1988.
- Uher, C.: 3rd Annual Conference on Superconductivity and applications. Buffalo, Sep 19-21, 1989. A ser publicado por Plenum Press.
- Von Smoluchowski, M. : Ann. Phys **33**, 1559, 1910.

Wu, M. K., J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang y C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58**, 908, 1987

Zaitlin, M. P. y A. C. Anderson : Phys. Rev. B. **12**, 4475, 1975.

Ziman, J. M. *Models of disorder*, Cambridge University Press, 1979

Apéndice

Anclajes y estaciones térmicas

En mediciones a bajas temperaturas, las entradas de calor a través de las conexiones eléctricas desde ambiente deben drenarse al baño criogénico para que no se perturbe la medición. Se ha calculado que un anclaje térmico en dos etapas favorece el drenaje, y que éste puede también efectuarse en forma continua.

Sea Γ_1 la conductancia del contacto térmico entre el alambre y el dedo frío a temperatura T_0 y Γ_2 la conductancia del propio alambre, q el calor por unidad de tiempo que conduce el alambre desde ambiente, y T_1 y T_2 las temperaturas del mismo en los puntos indicados en la figura. Se trata de que T_2 sea cercana a T_0 . Usando la relación $q = \Gamma \Delta T$, se tienen las siguientes ecuaciones

$$T_2 - T_0 = \frac{1/\Gamma_1}{1/\Gamma_1 + 1/\Gamma_2} (T_1 - T_0) \quad ; \quad T_1 - T_0 = \frac{q}{\Gamma_1 + 1/(1/\Gamma_1 + 1/\Gamma_2)}$$

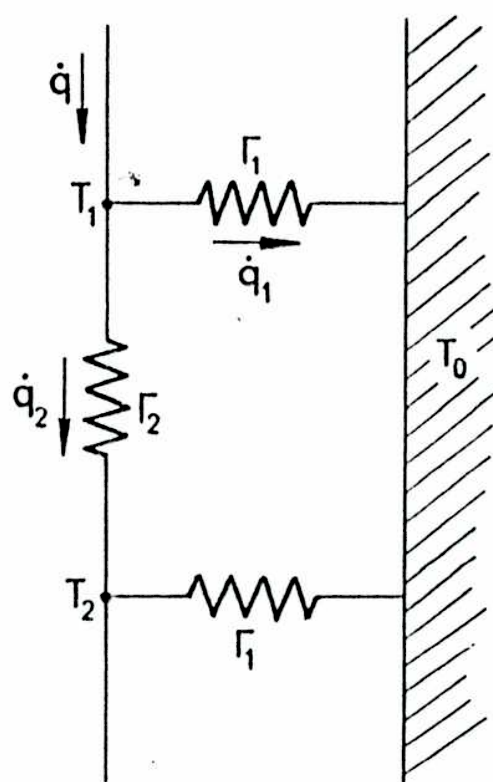
por lo tanto

$$\frac{T_2 - T_0}{q} = \frac{1}{\Gamma_1(2 + \Gamma_1/\Gamma_2)}$$

Evaluando para un aislante de 10 mm^2 de área y 0.2 mm de espesor, con conductividad de 0.5 mW/cm K , $\Gamma_1 = 2.5 \text{ mW/K}$. Para un alambre de manganina de 100 micrones de diámetro, 5 cm de longitud y conductividad 3.2 W/cm K , resulta $\Gamma_2 = 25 \text{ } \mu\text{W/K}$, por lo tanto resulta

$$\frac{T_2 - T_0}{q} = \frac{1}{(2 \cdot 10^2) \Gamma_1}$$

donde se ganó un factor 50 dada la relación entre las conductancias.



Para el caso de un anclaje continuo, se tiene una barra de diámetro $2r$, soldada al portamuestras a temperatura T_0 y de conductancia infinita, sobre la

que se enrolla el alambre de conexión, de diámetro $2d$ y conductividad Λ_a , y se lo adhiere con una resina epoxy de espesor e y conductividad Λ_r . Si se mide x a lo largo del alambre, y q es el calor que por unidad de tiempo llega desde ambiente a $x=0$, a la salida en x_s , se trata que T_s sea lo más próxima a T_0 posible. $x_s = 2\pi (r+d+e)n$ donde n es el número de vueltas del arrollamiento. Como $d+e \ll r$, $x_s = 2\pi n$.

El flujo de calor $q(x)$ transportado por el alambre de es $q(x) = -\Lambda_a dT/dx$, y su variación en un dx debido a la capa de espesor e , es $dq(x)/dx = - (T(x)-T_0) 2d \Lambda_r/e$. Combinando estas dos ecuaciones, resulta

$$\Lambda_a \frac{d^2 T}{dx^2} = 2 d \Lambda_r (T - T_0)/e$$

Bajo las condiciones $dT/dx|_{x=0} = q(0)/\Lambda_a$ y $dT/dx|_{x=s} = 0$, se obtiene para la temperatura del alambre arrollado a la salida,

$$T(s) - T_0 = q(0) \operatorname{shn}(s/\alpha) \alpha/\Lambda_a ; \quad \alpha^2 = \Lambda_a e / 2 d \Lambda_r$$

Si se impone que $T(s) - T_0$ sea del orden de 0.1 K por ejemplo, se calcula s de esta ecuación. Para alambre de cobre de 100μ de diámetro, suelen ser suficientes un par de vueltas.

V. Belkiss

M.D. W. J. Riquie