

Estudio de la transición de fase superconductora en una cerámica de alta temperatura crítica

Yara Velasco Díaz, Elena Salagre Rubio, Adrián Rodríguez Medina

Tutorizado por Miguel Ángel Ramos

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Resumen—En este experimento hemos medido la transición del estado normal a superconductor de una barra de Bi-2223, siendo capaces de obtener su temperatura crítica y la influencia del campo magnético sobre la misma. Para ello hemos utilizado un montaje experimental capaz de medir el voltaje en la muestra y un termómetro de platino en equilibrio térmico con esta. Ambas serían recogidas en un ordenador a partir de un voltímetro fabricado en la UAM.

I. INTRODUCCIÓN

EN 1986 Bednorz y Müller [1] descubrieron que los compuestos de óxido de cobre metálicos y deficientes de oxígeno que forman el sistema $Ba_xLa_{5-x}Cu_3O_{5(3-y)}$ presentaban una transición alrededor de $T_c=30$ K. A partir de este hallazgo comenzó un interés creciente en la investigación de esta nueva clase de materiales, ya que suponía un posible nuevo mecanismo de obtención de la superconductividad. Poco después Chu y sus colaboradores consiguieron medir esta fase superconductora a temperaturas de hasta $T_c=93$ K en un compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [2][3].

La revolución que supuso este tipo de material tenía que ver con las posibles aplicaciones tecnológicas que podían conllevar. Esto es debido a que hasta el momento sólo se tenía conocimiento de superconductores con temperatura crítica menor que la del nitrógeno líquido, 77 K. Se había conseguido acercar la temperatura crítica hasta los 30 K pero aún se necesitaba helio líquido, cuya temperatura de ebullición a 1 atm es de 4.2 K, para observar el fenómeno de la superconductividad. Al descubrir materiales con T_c mayor que 77 K se abrió la posibilidad de utilizar nitrógeno líquido, que es mucho más fácil de conseguir y mantener licuado.

Los superconductores de alta temperatura, al igual que los ordinarios, se caracterizan por:

1. No tener una resistividad eléctrica en corriente continua medible.
2. Comportarse como diamagnéticos perfectos.
3. Comportarse como si hubiera un gap en la energía de anchura 2Δ centrado en la energía de Fermi [3][4].

Dentro de los superconductores tenemos dos grupos: los de tipo I y los de tipo II. Los de alta temperatura pertenecen al segundo grupo. En los superconductores de tipo II se observa el efecto Meissner ¹ a partir de un campo crítico H_{c1} , sin embargo luego se produce una penetración gradual del

¹Expulsión del campo magnético debido a la formación de corrientes superficiales en el superconductor que crean un campo magnético igual y opuesto al campo externo [5].

campo en el superconductor que termina a un campo crítico mayor H_{c2} . El estado en el que el campo externo penetra parcialmente se llama el estado mixto.

En nuestro experimento hemos medido la transición de fase de superconductor a normal en una muestra de $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{(10+x)}$ (Bi-2223). El valor de la temperatura crítica de esta perovskita ² es bien conocido y fue medido por primera vez por H. Maeda et al.[6] resultando en una $T_c = 105$ K.

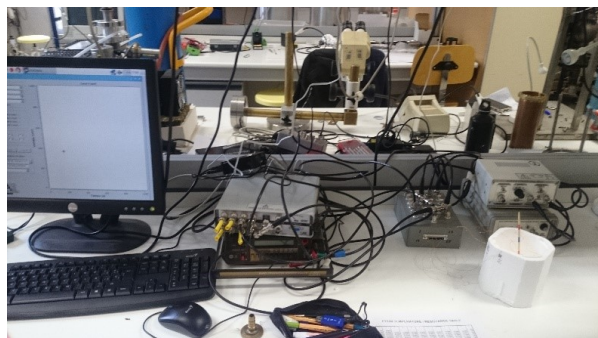
En el caso de nuestra muestra la temperatura crítica de referencia que aparece en la literatura y en la información del fabricante es de $T_c = 110$ K [7][8]. Esta diferencia entre los valores medidos para la T_c de nuestro compuesto parece deberse a la cantidad de plomo en cada una de las muestras, utilizado para facilitar su fabricación y cuya proporción exacta no se expone en los datos de la cerámica.

II. MÉTODO EXPERIMENTAL

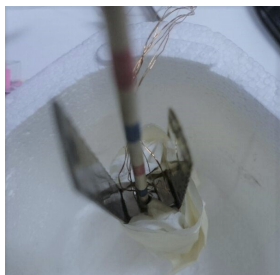
Para la realización de este experimento hemos utilizado un montaje relativamente sencillo y casero, tomando medidas de voltaje con un circuito de 4 terminales para la muestra superconductora. Además hemos utilizado un programa de ordenador que nos graficaba a tiempo real los valores del voltaje de la muestra y el termómetro, pudiendo así tener una idea del momento de la transición sin necesidad de hacer el estudio de datos posterior. El enfriamiento de la cerámica para poder observar la fase superconductora se ha hecho con nitrógeno líquido y métodos de aislamiento como papel o poliespan, de fácil acceso. Los elementos utilizados son los siguientes (ilustrados en Fig. 1):

1. Muestra de Bi-2223
2. Termómetro de platino
3. Apiezo (N) y barniz de baja temperatura(G7031)
4. Teflón
5. Cables de cobre
6. Caja de conexiones
7. Fuentes de corriente
8. Cables BNC
9. Voltímetros analógicos
10. Voltímetro digital (conectado al ordenador)
11. Dewars
12. Imanes
13. Nitrógeno líquido
14. Prototipo formado por una resistencia y soporte metálico

²Mineral del grupo IV (óxidos).



(a) Vista general del montaje. Se pueden ver, de izquierda a derecha, el ordenador con el programa, el voltímetro digital, caja de conexiones, deawar con la muestra y el termómetro y las fuentes de corriente.



(b) Montaje con campo magnético



(c) Detalle deawar y aislamiento magnético

Figura 1. Montaje experimental

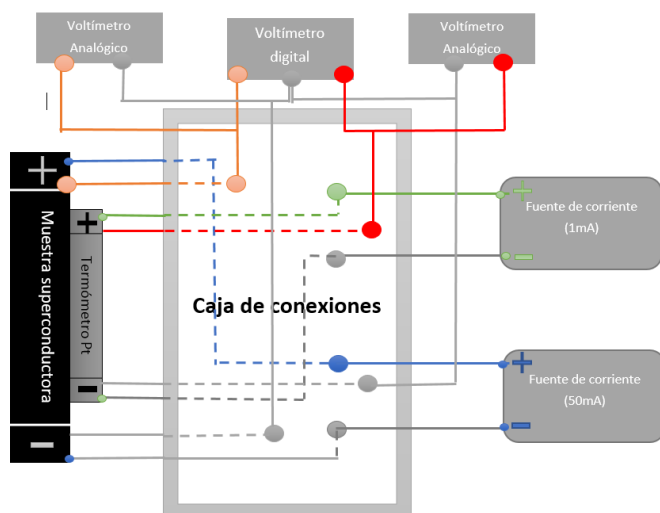


Figura 2. Esquema de conexiones del montaje

Para visualizar el paso del estado normal a un estado superconductor hemos contado con una muestra de Bi-2223 en forma de prisma. Esta muestra contaba con cuatro líneas de pintura de plata que nos han permitido conectarla tanto a una fuente de corriente como a una serie de medidores para detectar la transición, teniendo así un circuito de cuatro terminales esquematizado en Fig. 2.

En las conexiones exteriores se sueldan los cables que proporcionarán la corriente, mientras que las conexiones interiores se utilizarán como puntos para obtener la caída de voltaje en la muestra. Todas estas conexiones se pueden ver en la Fig. 3.

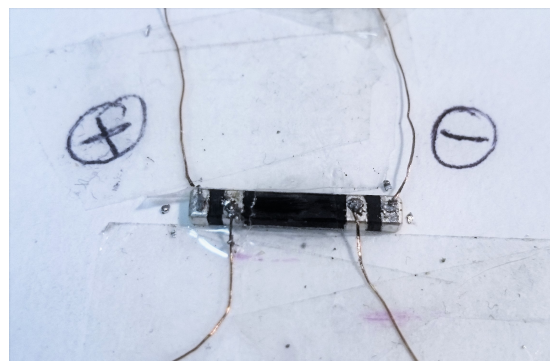


Figura 3. Conexiones de la muestra

A este montaje hay que añadirle el termómetro de platino, que nos ha permitido medir la temperatura a la que sucede dicha transición. Este termómetro se colocaba en una de las caras de la muestra, con algo de Apiezon para mejorar el contacto. El termómetro de platino mide resistencia y ésta tiene una relación aproximadamente lineal con la temperatura en el rango que hemos utilizado. En nuestro caso la recta del termómetro es la de la Fig. 4 y su ecuación es $T(R)=2.46R+26.74$ (K).

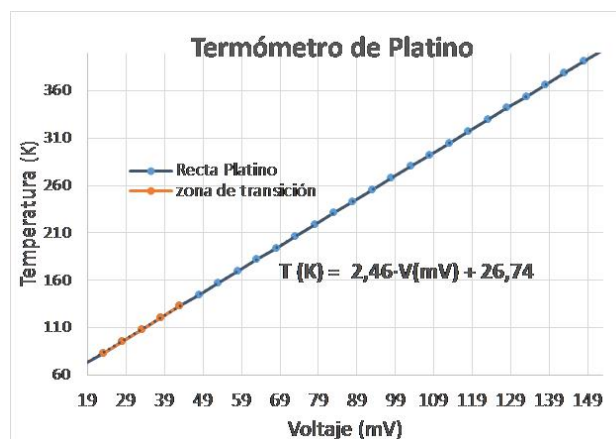
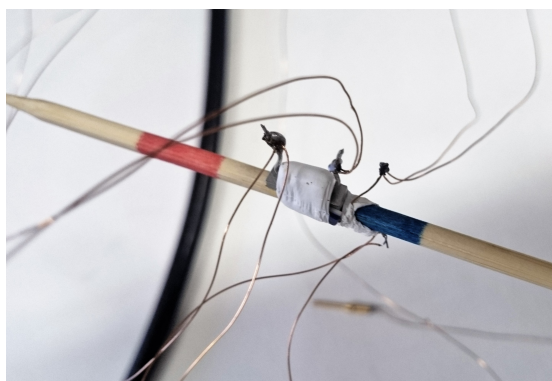


Figura 4. Termistor de platino

Todo este sistema lo fijamos a un palillo mediante cinta de teflón y barniz de baja temperatura. Este soporte facilita introducirlo en un deawar con nitrógeno líquido como el de la Fig. 1 para su enfriamiento, así como su manejo durante las medidas.

El procedimiento consistía en enfriar el conjunto hasta los 77 K, esperando a que se alcanzara un estado de equilibrio y comprobando aquí los valores de voltaje en la zona superconductor, así como posibles ruidos o errores en la medida. Posteriormente se trasladaba a un deawar enfriado previamente de forma que la temperatura en su interior fuera homogénea pero sin focos de frío, para no tener errores debidos a gradientes de temperatura a lo largo de la muestra. En este nuevo recipiente se aislaba con papel la muestra y

se tapaba el deawar para tener un calentamiento lo más lento posible.



(a) Detalle del prototipo, termómetro y soporte

Las fuentes que hemos utilizado eran ambas de corriente continua, y tras comprobar el rango de escalas y los valores reales de la corriente que aportaban, los fijamos en 1 mA para el termómetro de platino y 50 mA para la muestra. Los sistemas de medida utilizados fueron dos: el ordenador y los multímetros.

Voltímetro Digital - Ordenador

A partir de un voltímetro digital conectado a un ordenador se grafican las medidas, mediante un software (μ -multímetro) especialmente diseñado por el departamento de Física de la Materia Condensada de la UAM. Se grafican los valores de los voltajes que entran por sus canales frente al tiempo, apareciendo en pantalla éstos y pudiendo ajustar el tiempo entre mediciones y el promediado. En nuestro caso, tras varias pruebas para ver los posibles errores en la medida, que podían provenir de los canales utilizados o de las conexiones a tierra, se colocó el termómetro en un canal y la muestra superconductora en otro. Ambos se conectaron en paralelo a este voltímetro al igual que con el otro método. En las gráficas observábamos un desplazamiento del cero que pudimos medir cambiando la polaridad de las fuentes para su posterior corrección. Como el desplazamiento del cero variaba a lo largo de la medida tuvimos que hacer un ajuste lineal para luego poder corregir el cero en nuestras medidas dependiendo de la temperatura a la que se encontraba el sistema. Finalmente, estos valores serían transformados en resistividad y temperatura.

Al tratarse de un número muy grande de medidas, con una gran precisión y sin suavizado, al contrario del otro sistema utilizado en el que los propios multímetros ya promediaban las medidas, viéndose unos valores que varían más suavemente. Esto supone que el tratamiento de los datos del multímetro digital debe incluir un tratamiento de éstos que disminuye el número de puntos promediando cada uno con los de su alrededor. Este ajuste se hizo mediante funciones de promediado e interpolación.

Multímetros

Decidimos utilizar este sistema para comprobar los resultados y para ver las transiciones más claramente sin necesidad

de tratar los datos posteriormente. Sin embargo requiere más trabajo ya que hay que pasar manualmente los valores que marcan cada uno de los multímetros.

Este sistema constaba de dos multímetros analógicos conectados por cables BNC-banana a la caja de conexiones, de forma que estaban en paralelo uno con la muestra y otro con el termómetro de platino. De ellos, grabando un vídeo, podíamos luego pasar los voltajes a lo largo de la transición a un ordenador y, como en el caso anterior, pasarlos a valores de resistividad y temperatura.

Este método tiene menor ruido aparente, debido al filtro que existe integrado en los voltímetros. Sin embargo, al igual que con el voltímetro digital, hay que corregir el cero. Esta corrección se realizó midiendo la diferencia entre los voltajes al cambiar la polaridad de la fuente para varias temperaturas. Esta corrección no es tan significativa como en el caso del ordenador, pero de ella podemos concluir que parte del desplazamiento del cero se debe a las fuentes de corriente.

Conseguimos llegar a los mismos resultados con ambos montajes experimentales, y ya que podíamos medir con ambos sistemas a la vez se pueden comparar. Un ejemplo es la Fig. 5 donde se muestran los puntos obtenidos por el voltímetro digital, así como los sacados del vídeo de los voltímetros analógicos. En la gráfica se muestran las diferentes zonas, superconductora, transición y normal, de la muestra con los datos recogidos por el sistema conectado al ordenador.

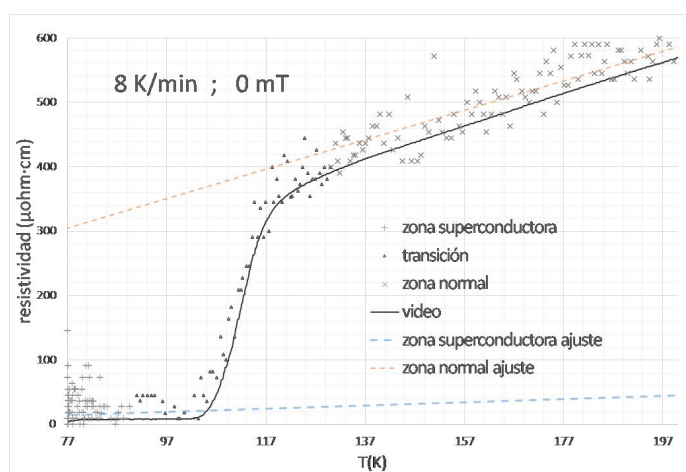


Figura 5. Comparación de los métodos de medida (vídeo vs. ordenador)

Prototipo

Para comprobar que éste era un buen montaje experimental, antes de tomar medidas con la perovskita, utilizamos un prototipo de aluminio y cobre de dimensiones similares a las del Bi-2223 luego utilizaríamos. Además le añadimos una resistencia, que simulara la resistencia de nuestra muestra, y el termómetro. Con esto conseguimos asegurarnos del correcto funcionamiento de los cables, la caja de conexiones, las fuentes de corriente continua, los multímetros, el programa del ordenador y los métodos de aislamiento. También comprobamos que todos los componentes del montaje aguantaban bien la acción del nitrógeno líquido.

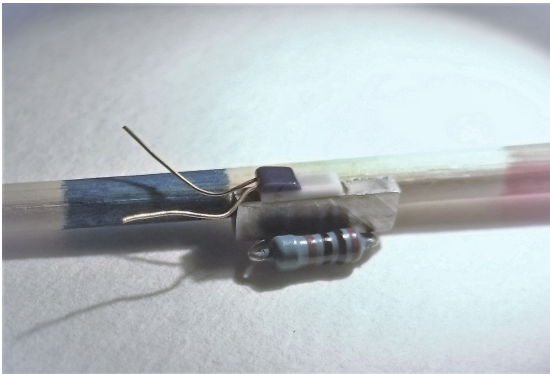


Figura 6. Detalle del prototipo

Control de la temperatura

Para el control de la temperatura hemos seguido un procedimiento que, aunque con pequeñas variaciones, nos ha permitido conseguir diferentes velocidades de calentamiento durante la transición.

En primer lugar se enfriaba la muestra, ya aislada con algo de papel, en nitrógeno líquido. Una vez estaba estable a 77 K se trasladaba a otro dewar, normalmente pre-enfriado con N_2 y que contenía papel o bolas de poliespán que ayudaban a mantener su temperatura aunque ya no hubiera fuente fría (N_2). De esta forma se consigue un entorno frío pero sin gradiente de temperatura en la muestra, ya que si dejábamos que el nitrógeno se evaporara en el dewar inicial la acción del frío sobre la muestra sería desigual. Este nuevo recipiente se tapa y se deja midiendo hasta llegar a aproximadamente 200 K.

Las medidas con velocidad de calentamiento más lenta se consiguieron colocando focos fríos junto a la muestra. Estos eran placas de metal que se enfriaban a la vez que el montaje y se fijaban de forma uniforme alrededor de la muestra. En las medidas con campo magnético esta función la realizaban los propios imanes y sus soportes.

Imanes

Para el estudio del efecto del campo magnético aplicado sobre un superconductor utilizamos dos montajes experimentales diferentes. En el primero colocamos un único imán lo más cerca posible de la muestra, de forma paralela a ella. El campo producido por este imán fue medido mediante una sonda Hall y viene representado en la Fig. 7, donde además se puede ver la posición que ocupaba la muestra de material cerámico con respecto al imán. En la Fig. 7a se comparan los datos para diferentes distancias para comprobar que las variaciones del campo no eran muy grandes en la longitud y anchura de la muestra, dejando así el dato relevante: cómo varía el campo magnético con la distancia dentro de la muestra Fig. 7b.

El otro montaje utilizado para estudiar el efecto del campo magnético fue colocar dos imanes iguales, uno en cada cara de la muestra. Debido al sistema utilizado para fijar la muestra al soporte la distancia entre ellos y la muestra no podía ser

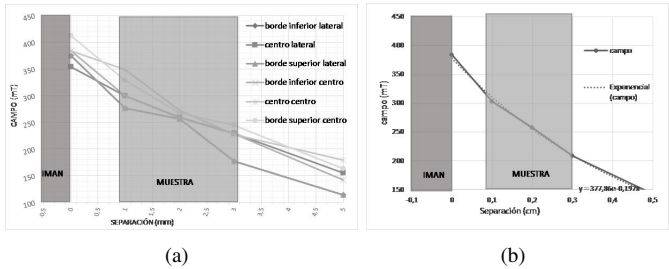


Figura 7. Campo magnético creado por un imán

completamente simétrica, pero aun así se puede ver en la Fig. 8 que el campo producido es más uniforme y algo superior.

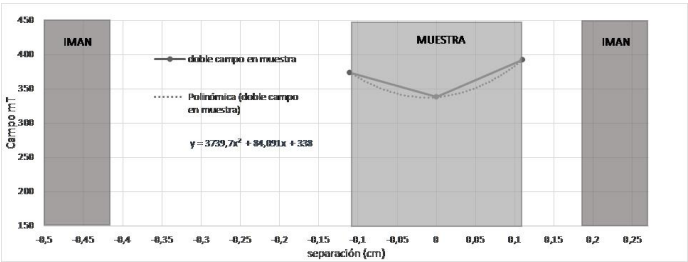


Figura 8. Campo magnético creado por dos imanes

Para los siguientes apartados se toma el campo medio en cada caso como valor del campo a lo largo de la muestra. Estos valores se resumen en la siguiente tabla I.

Cuadro I

CAMPOS MAGNÉTICOS UTILIZADOS

Montaje	Campo medio	Variación
Sin imán	$B = 0 \text{ mT}$	$\Delta B = 0$
Un imán	$B = 256 \text{ mT}$	$\Delta B = 93 \text{ mT}$
Dos imanes	$B = 368 \text{ mT}$	$\Delta B = 18,5 \text{ mT}$

Con este resumen es obvio que con los dos imanes el campo aplicado era mucho más uniforme a lo largo de la muestra, además de tener una intensidad mayor.

Tratamiento de datos

El tratamiento de datos ha consistido principalmente en la corrección de éstos partiendo de la base de que la temperatura del nitrógeno líquido es algo conocido (77 K) y que , tras observar claramente el cambio de estado de la muestra y su resistencia a bajas temperaturas, éste debía corresponder al estado superconductor, en el que esta resistencia es nula

El error a temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido tiene dos fuentes. Por un lado el propio desplazamiento del cero provocado por los voltímetros y las fuentes, y por otra parte el efecto termoeléctrico debido al tamaño de la muestra, muy relevante en medidas tan pequeñas de voltaje como las que se trabajan en la zona superconductora (de voltaje real nulo).

Con ellos, ambos métodos de medida, vídeo y ordenador, debían luego tratarse ligeramente hasta obtener los resultados que se muestran aquí.

En primer lugar se corrigen los datos por el desplazamiento del cero que habíamos anotado tanto a temperatura ambiente como a temperatura de nitrógeno líquido. Estos voltajes se traducen a resistencias, y posteriormente a resistividad.

En el caso del termómetro de platino, dado que la temperatura de ebullición del nitrógeno es conocida (77K) y el valor del voltaje en el termómetro de platino para esta temperatura viene especificado tanto por el fabricante como por la recta de ajuste utilizada, se considera éste como el valor de base y se corrigen los valores de la resistencia mediante el término: $R = R_{medida} \left[\frac{R_{teorica77K}}{R_{medida77K}} \right]$. Esta resistencia se pasaba a resistividad en el caso de la muestra, y a temperatura en el caso del termómetro. Esta corrección resultó ser muy pequeña, probando que el termómetro estaba en buen equilibrio térmico con el nitrógeno en el montaje experimental, y que no existían fuentes importantes de resistencia en el circuito utilizado para medir.

Las zonas superconductoras (teróricamente de resistividad 0) y normal pueden ajustarse mediante rectas, lo que facilita encontrar los puntos característicos de la transición así como su anchura. De hecho, a 77 K y en equilibrio la resistencia en nuestro experimento sí que se anulaba, como era de esperar.

Con esto se pueden obtener resultados comparables entre sí para diferentes velocidades de calentamiento, campo magnético, etc. Esto se muestra en la Fig.9. Las velocidades de las medidas son 8 K/min, 6 K/min y 4 K/min para ningún imán, un imán y dos imanes respectivamente.

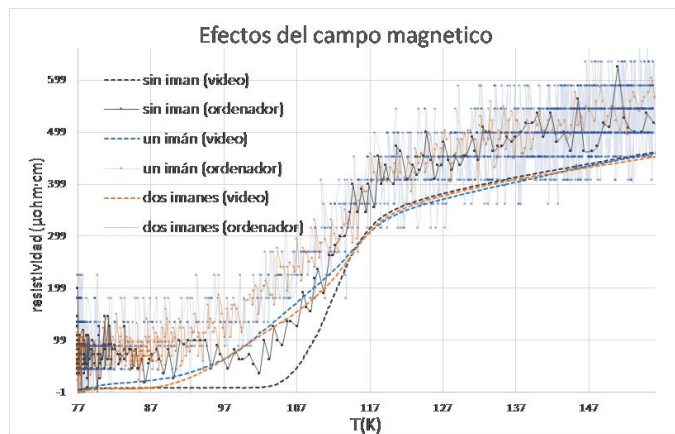


Figura 9. Comparación de los datos para diferentes campos y métodos

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio del equilibrio térmico

Para asegurarnos de que el termómetro y la muestra estaban en equilibrio térmico en todo momento y que teníamos suficiente estadística en la zona de la transición medimos el calentamiento de la muestra a diferentes velocidades (en K/min) para ver si había diferencias. En la Fig. 10 se muestran los resultados de estas medidas.

A partir de estas gráficas decidimos que, como teníamos mejor estadística en la zona de la transición para velocidades pequeñas, trabajaríamos con las curvas lentas a la hora de calcular resultados.

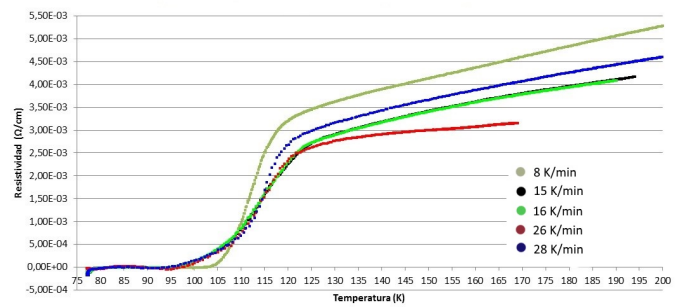


Figura 10. Comparativa a diferentes velocidades

Determinación de la temperatura crítica

Para las curvas de velocidad de calentamiento de 8 K/min y 12 K/min determinamos la temperatura crítica de la transición hallando el punto medio de la misma. Con este método obtuvimos una temperatura crítica $T_c = 110$ K con una anchura de transición (10-90 %) de aproximadamente $\Delta T = 18$ K. La Fig. 11 muestra el calentamiento a 8 K/min y se puede apreciar la zona de transición de fase.

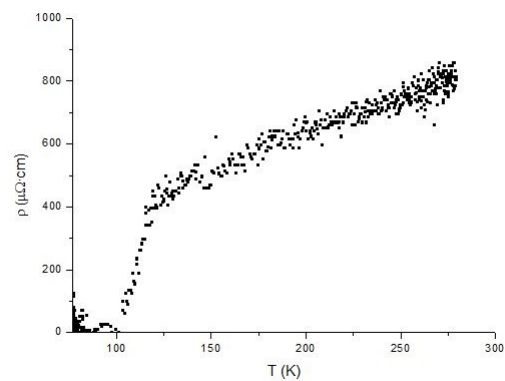


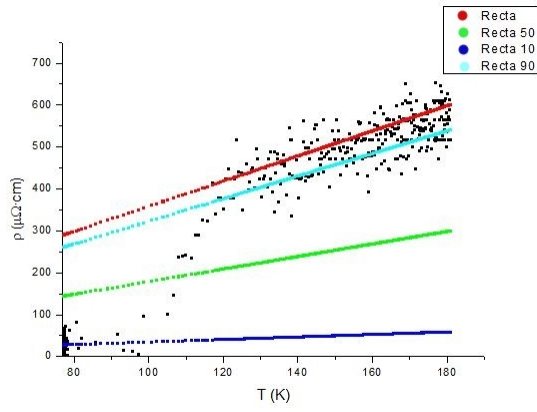
Figura 11. Transición a 8 K/min

Como ejemplo, en la Fig. 12 se muestra la transición a velocidad de calentamiento de 12K/min y las rectas de ajuste que permitían calcular los valores de temperatura crítica y anchura de transición. En azul oscuro y azul claro se muestran las rectas de 10 % y 90 % respectivamente. En verde, la recta de corte con el punto medio de la transición, valor 50 %, y en rojo la recta de ajuste para la zona de fase normal de la muestra. Al igual que se hizo con el caso sin campo, se estudian estos datos mediante las rectas a diferentes alturas al colocar uno y dos imanes (Fig. 12b y c)

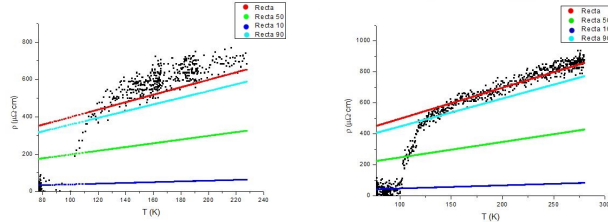
Efectos del campo magnético

Para determinar si un campo magnético afectaba en la T_c pusimos imanes en nuestro montaje como se ha explicado anteriormente. Los resultados de estas medidas se muestran en las figuras 13 y 15.

Para este caso obtenemos un valor de la temperatura crítica $T_c = 103$ K con una anchura de transición (10-90 %) de 19 K



(a) Transición a 12 K/min y rectas de ajuste



(b) Transición a 6K/min y rectas de ajuste para el caso con campo magnético (c) Transición a 4K/min y rectas de ajuste para el caso con doble imán magnético

Figura 12. Analisis de los datos mediante rectas

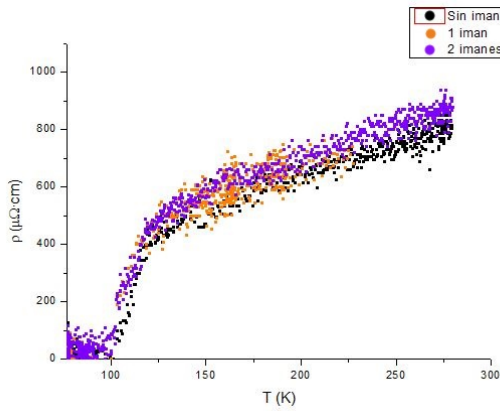


Figura 13. Transición a 8 K/min para B=0 mT, B=256 mT y B=368 mT

para $B=256$ mT y $T_c = 105$ K con una anchura de transición (10-90 %) de $\Delta T = 22$ K.

Como resumen, utilizando en cada caso las medidas con un ritmo de calentamiento más lento, lo que hemos visto parece llevar a un mejor equilibrio durante la transición, siendo ésta más clara y de menor anchura. Finalmente se obtienen unos valores definitivos en función del campo que se muestran en el cuadro II.

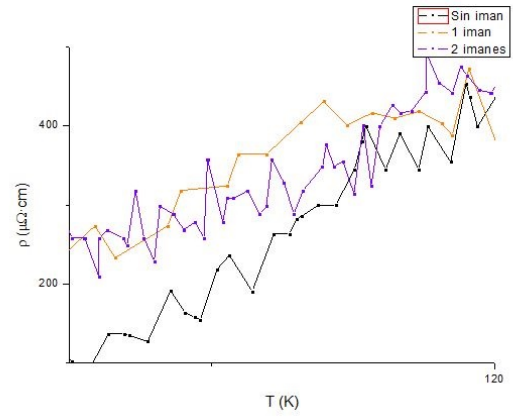


Figura 14. Detalle zona de transición a 8 K/min

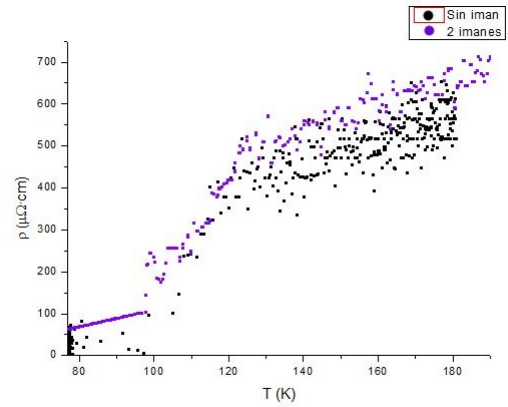


Figura 15. Transición a 12 K/min para B=0 y B=368 mT

Cuadro II
RESISTIVIDAD EN FUNCIÓN DEL CAMPO APLICADO

Campo	Calentamiento	T. crítica	Anchura transición
$B = 0\text{mT}$	$v = 8\text{K/min}$	$T_c = 110\text{K}$	$\Delta T = 18\text{K}$
$B = 256\text{mT}$	$v = 6\text{K/min}$	$T_c = 103\text{K}$	$\Delta T = 19\text{K}$
$B = 368\text{mT}$	$v = 4\text{K/min}$	$T_c = 105\text{K}$	$\Delta T = 22\text{K}$

IV. CONCLUSIONES

En este experimento hemos conseguido medir la transición de estado normal a superconductor para una muestra de Bi-2223. A pesar de lo rudimentario del montaje hemos calculado una T_c crítica idéntica a la de la literatura [7][8]. Aunque este resultado parezca muy preciso hay que tener en cuenta que la anchura de la transición es de $\Delta T = 17$ K. Para conseguir anchuras menores y, por lo tanto, menor error en la determinación del punto medio de la transición podría pensarse conveniente medir la transición a una velocidad menor o con un montaje más sofisticado. Sin embargo, viendo que aun tomando medidas a una velocidad de calentamiento muy elevada, (se llegaron a tomar medidas a 50 K/min), ésta no parecía ser una fuente de error en la temperatura crítica, ya que no ensanchaba radicalmente la transición. Es esperable que esta no puntualidad en el paso superconductor-conductor se deba a que la muestra es policristalina, siendo por tanto

la anchura de transición intrínseca en la muestra, en vez de deberse a la posible falta de equilibrio térmico durante el proceso.

También hemos observado una variación en la temperatura crítica cuando añadimos un campo magnético al montaje. No hemos conseguido determinar una correlación entre la variación de la temperatura crítica y el aumento del campo magnético aunque sí vemos que este valor disminuye en presencia de los imanes. De esto podemos concluir que sí que afecta la presencia de campo magnético en el valor de la temperatura crítica, pero necesitamos mayor estadística (realizar más medidas) para poder sacar resultados concluyentes, así como campos más elevados que permitan acercarse al campo crítico de la cerámica. De los datos obtenidos se puede deducir que la temperatura crítica desciende ante la aparición de campo aunque no somos capaces de deducir una correlación. En cambio, la anchura de la transición sí parece aumentar con el campo y se puede pensar que la fuente principal de este ensanchamiento es la variación del campo aplicado dentro de la muestra.

REFERENCIAS

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. *Z. Physik B - Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, Jun. 1986.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* vol. 58, 908, March 1987
- [3] H. Ibach and H. Luth. *Solid-State Physics*. Springer, Second edition, 1995.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Inc., USA, college edition, 1976.
- [5] Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid. <http://www3.icmm.csic.es/superconductividad/superconductividad/levitacion/>
- [6] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 2, pp. 209–210, Feb. 1988.
- [7] Can Superconductors. http://shop.can-superconductors.com/index.php?id_product=11&controller=product
- [8] X. Y. Lu and A. Nagata. Microstructure and properties of Bi-based superconductors in the partial-melting and sintering process. *Studies of High Temperature Superconductors*, vol. 35, 2000.