

## CALOR ESPECÍFICO Y TRANSICIONES DE FASE DE ÓXIDOS METÁLICOS SUPERCONDUCTORES

Julio César Tróchez M.

jtrochez@uniatlantico.edu.co

Grupo de Física de Materiales, Departamento de Física, Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía a Puerto Colombia, A.A. 1890, Barranquilla

**Resumen.** Se presentan resultados de medidas calorimétricas efectuadas a muestras policristalinas de las series:  $Y - M - Cu - O$  y  $Bi - Sr - Ca - Cu - O$  ( $M = Ba, Sr, Ca$ ) que preparamos por reacción de estado sólido. Dichas medidas, de alta resolución, se llevaron a cabo utilizando la técnica ac en el rango de 80 a 750K. En las mismas muestras se realizaron medidas de resistencia eléctrica en la región cercana a la temperatura de transición normal superconductor. Las medidas de calorimetría ac revelan un comportamiento anómalo en el estado normal, entre las temperaturas 200 a 250 K, atribuible a ordenamiento magnético de los iones de  $Cu$  en los planos de  $CuO$ .

**Palabras claves:** Superconductores,  $YBaCuO$ ,  $BiSrCaCuO$

**Abstract.** Results of calorimetric measurements are showed. This measurements was carry out policrystallines samples of the  $Y - M - Cu - O$  and  $Bi - Sr - Ca - Cu - O$  ( $M = Ba, Sr, Ca$ ) which we prepared by solid state reaction. The named measurements of high resolution, was performed using the ac technique between 80 and 750K temperature range. We do electrical resistivity measurements near on superconductor-normal transition in the same samples. The ac calorimetric measurements reveal an annomalous behavior in the normal state, between 200 to 250K, that can be attributed to magnetic ordering of  $Cu$  ions into the  $CuO$  layers.

**Keywords:** superconductors,  $YBaCuO$ ,  $BiSrCaCuO$

## 1. Introducción

La búsqueda de materiales cuya resistencia eléctrica se anule por debajo de un valor de temperatura; denominada crítica, se ha acrecentado en los últimos años a partir del descubrimiento de nuevos compuestos superconductores basados en óxidos metálicos [1]. Hay un gran interés en esto, pues el potencial tecnológico de esos materiales es muy grande ya que permitirían desarrollos en diversos campos como: producción de altas energías, mejoramiento del transporte por medio de trenes superrápidos, electrónica mediante la utilización de junturas Josephson, etc.[2] La evolución que han tenido estos nuevos superconductores ha sido muy rápida [3]; desde el descubrimiento llevado a cabo por Bednorz y Muller en 1986. Un año después el profesor Chu encontró otra serie de óxidos superconductores; la serie  $Y - Ba - Cu - O$ , con temperatura crítica  $T=90K$ . En 1988 se descubrió la serie  $Bi - Sr - Ca - Cu - O$  con temperatura crítica  $T=110K$ [4]. Reemplazando  $Bi$  por  $Tl$  se ha elevado la temperatura crítica a

120K, sin embargo este último compuesto requiere un manejo adecuado por la toxicidad del Talio.

Numerosos estudios y análisis se han hecho en los materiales arriba mencionados; el propósito no es solamente adecuarlos para su posible utilización sino también indagar acerca de los mecanismos que producen la superconductividad, pues es diferente a la de los superconductores convencionales (metales y aleaciones), que son descritos por la teoría BCS [5].

Nuestro propósito en este trabajo fue medir el calor específico de éstos materiales en el rango de temperaturas comprendido entre 80 y 750K, a fin de encontrar evidencias sobre transiciones de fase y cambios estructurales en muestras policristalinas, de las mencionadas series. También fueron realizadas medidas de resistencia eléctrica DC en función de la temperatura en el rango de 80 a 300K con el fin de detectar la temperatura a la cual la resistencia cae a cero ( $T_c$ ).

## 2. Detalles Experimentales

Contando con reactivos, en forma de polvo, de alta pureza (99% o más) las muestras fueron preparadas por un método reportado en la literatura [6], consistente en efectuar dos reacciones parciales y luego mezclar los productos de ellas para obtener el material superconductor. Para el caso de los compuestos  $Y-M-Cu-O$ , El compuesto formado es sometido al tratamiento térmico en un horno a  $950^{\circ}\text{C}$  con flujo de oxígeno, transcurrido este tiempo se enfría a razón de  $2,5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ . hasta la temperatura ambiente. Una vez se ha cumplido esto, se macera el compuesto en el mortero de ágata y se forman pastillas de aproximadamente  $4\text{mm}$  de diámetro y  $1\text{mm}$  de espesor bajo presión de  $\sim 20 \frac{\text{ton}}{\text{cm}^2}$ , se someten a prueba de levitación magnética a la temperatura del Nitrógeno líquido. En el caso del compuesto  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$  se somete al tratamiento térmico siguiente: permanece durante 20 horas en un horno a  $810^{\circ}\text{C}$  con atmósfera de aire, se deja enfriar sin controlar la temperatura del horno hasta el ambiente, se macera el producto resultante y se forman pastillas de manera similar al de las otras muestras. Luego se introducen al horno, previamente calentado a  $810^{\circ}\text{C}$  y se dejan allí las pastillas por espacio de 100 horas para su sinterizado en atmósfera de aire. Una vez enfriadas las pastillas, se someten a análisis de difracción por rayos X comprobándose que posee mayoritariamente la fase de alta temperatura crítica.

## 3. Caracterización Térmica

La caracterización térmica se llevó a cabo utilizando la técnica *ac*, con alta resolución y bajo ruido mediante una amplificación sensible a fase y frecuencia basada en un amplificador Lock-in [7]. Un esquema simple de calorimetría *ac* se muestra en la fig. 1 permite la medición del calor específico de una muestra sometida a excitación térmica periódica mediante la detección de su respuesta a dicha excitación. Para la implementación de esta técnica se usó el sistema ex-

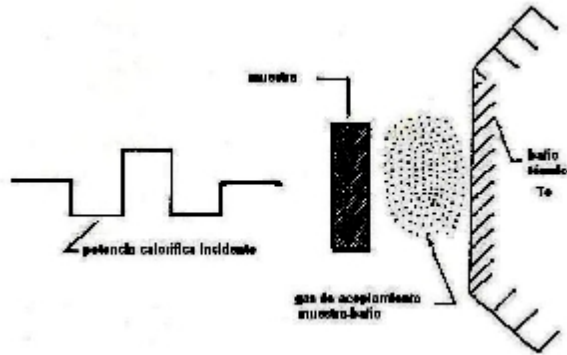


Figura 1: Diagrama simplificado de la medida de calorimetría AC.

perimental que consta básicamente de un subsistema para suministrarle potencia calorífica periódica a la muestra por medio de un pulso de luz con una frecuencia de aproximadamente 2Hz. La señal periódica es captada por una fotocelda y constituye la referencia del lock-in la otra señal que va al lock-in proviene de un termopar ligado a la muestra y permite conocer la respuesta de ésta al pulso de calor correspondiente. Hay también una señal de un termopar que registra la temperatura del baño donde se encuentra la muestra, y que constituye la componente dc de su temperatura. Con este sistema experimental se pueden efectuar barridos de calor específico en temperatura. Se puede establecer una relación entre la componente ac de la temperatura de la muestra y su calor específico así:

$$T_{ac} = \frac{P}{wC_m} \quad (1)$$

donde  $P$  es la potencia térmica suministrada a la muestra,  $w$  es la frecuencia a la cual se le suministra dicha potencia y  $C_m$  es la amplitud del calor específico de ella. De aquí se puede entonces hallar el calor específico de la sustancia de estudio.

#### 4. Caracterización Eléctrica

Se llevó a cabo midiendo la resistencia eléctrica del material superconductor por el método de las cuatro puntas [8]. Básicamente consiste en suministrar corriente por dos electrodos y medir el voltaje por otros dos electrodos situados de manera paralela a los primeros. La densidad de corriente utilizada para estas medidas fue de aproximadamente  $1 \frac{\text{Amperio}}{\text{cm}^2}$ . Un esquema del sistema experimental utilizado se muestra en la fig. 2.

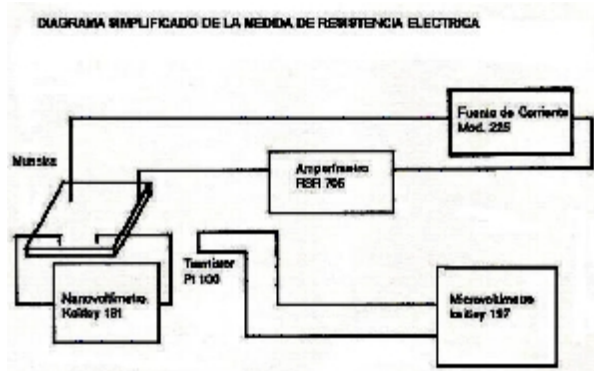


Figura 2: Diagrama del arreglo experimental para medida de resistencia eléctrica.

## 5. Resultados y Discusión

Considerando  $T_{ac}$  como la medida del calor específico de la muestra, ya que tanto la potencia suministrada así como su frecuencia no varían, se llevaron a cabo barridos de calor específico en el rango de 80K a 750K. En todas las muestras se evidencia un comportamiento anómalo del calor específico en la región comprendida entre las temperaturas de 200 a 250K. En la figura 3 se muestra una histéresis en sus ciclos de calentamiento y enfriamiento. En los compuestos que mostraron superconductividad a la temperatura del nitrógeno líquido, observada por levitación magnética se detectó el cambio de fase normal-superconductor, como un salto gradual de una pendiente a otra en el comportamiento del calor específico [8]. En cuanto a barridos por encima de la temperatura ambiente, cabe anotar que el comportamiento del calor específico da indicios acerca de las pérdidas de oxígeno a medida que se va calentando la muestra.

El comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para el compuesto  $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  se muestra en la fig. 4, con la curva normalizada  $\frac{R(T)}{R(300K)}$  versus temperatura. Se observa que a partir de  $T=120K$  la resistencia comienza a descender rápidamente hasta la temperatura de 108K donde nominalmente es cero. Por encima de 120K la curva revela un comportamiento tipo semiconductor.

La anomalía detectada en éstos materiales en el estado normal, entre las temperaturas 200 – 250K es atribuible ordenamiento magnético de los subsistemas de  $CuO$ , que hacen parte de estos compuestos en forma de planos y cadenas, responsables de los mecanismos de conducción en éstos materiales [4], [8].

En conclusión, fueron realizadas medidas de calor específico y resistividad en función de la temperatura para muestras de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  y  $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2$

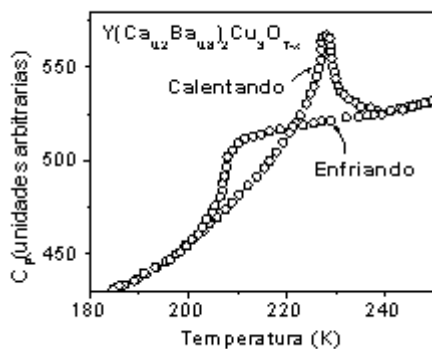


Figura 3: Medida del calor específico ( $C_p$ ) en unidades arbitrarias versus temperatura para el compuesto  $Y - Ba - Cu - O$ .

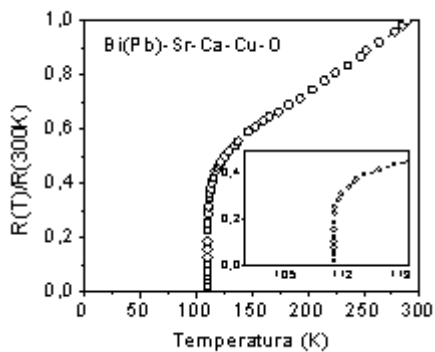


Figura 4: Medida de la resistencia eléctrica normalizada versus la temperatura para el compuesto  $Bi - Sr - Ca - Cu - O$ .

$Cu_3O_{10}$  desde  $T=77K$  hasta temperatura ambiente, en las dos muestras se observa un salto en el calor específico a la temperatura de transición normal-superconductor y en el compuesto de bismuto, se observa también la pérdida de la resistencia eléctrica en la temperatura de transición como también un comportamiento tipo metálico a temperaturas por encima de la de transición. De otra parte a temperatura cercana a  $220K$  se puede observar una anomalía en el calor específico del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , atribuible al ordenamiento antiferromagnético de los iones de  $Cu$  dentro de los planos de  $CuO$ .

El autor desea expresar su agradecimiento al grupo de Transiciones de Fase en sistemas no Metálicos de la Universidad del Valle, donde se desarrolló la parte experimental de este trabajo.

## Referencias

- [1] J.A. Bednorz, K.A. Muller; *Z. Physics B*, **64** (1986)189
- [2] Jonathan L. Mayo; *Superconductividad. El umbral de una nueva Tecnología*, Mc Graw Hill, 1991.
- [3] C.P. Enz; *Helvética Physica Acta*, **61**, (1988) 741 .
- [4] R.A. Vargas, et. al; *Physics Letters A*, **152**, (1991)105 .
- [5] J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schieffer; *Physical Review Letter*, **68**, (1957)1175 .
- [6] J. Chunlín; et. al.; *Solid State Communication* **65**, (1988) 859 .
- [7] R.A. Vargas, A.J. Sanchez; *Revista Mexicana de la Física*, **31**,(1985) 663 .
- [8] Leon I. Maïssel, Reinhard Gleng; *Handbook of Thin Film Technology*, Mc Graw Hill Company, 1970.
- [9] R.A. Vargas, et. al.; *Physics Letters A*, **139**, (1989) 81.