

## **DISEÑO DE UN SISTEMA DE ADQUISICIÓN AUTOMÁTICA DE MEDIDAS DE RESISTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA**

### **6.1 Resumen**

En este capítulo se aplican los conceptos expuestos hasta ahora en el diseño de un instrumento de medida. Una vez estudiados, en capítulos precedentes, los métodos de medición y las diferentes alternativas de instrumentación, se presenta un sistema automático de adquisición capaz de realizar medidas de resistividad en función de la temperatura y registrar datos para graficar la curva  $\rho(T)$ . Se incluyen fotografías, esquemas y gráficos del prototipo construido. Se detalla el criterio de diseño, esto es, cómo se proyectó y desarrolló el equipo. Se analiza la preparación de muestras, y por último se presentan resultados experimentales. Los mismos permiten verificar las prestaciones obtenidas.

### **6.2 Introducción**

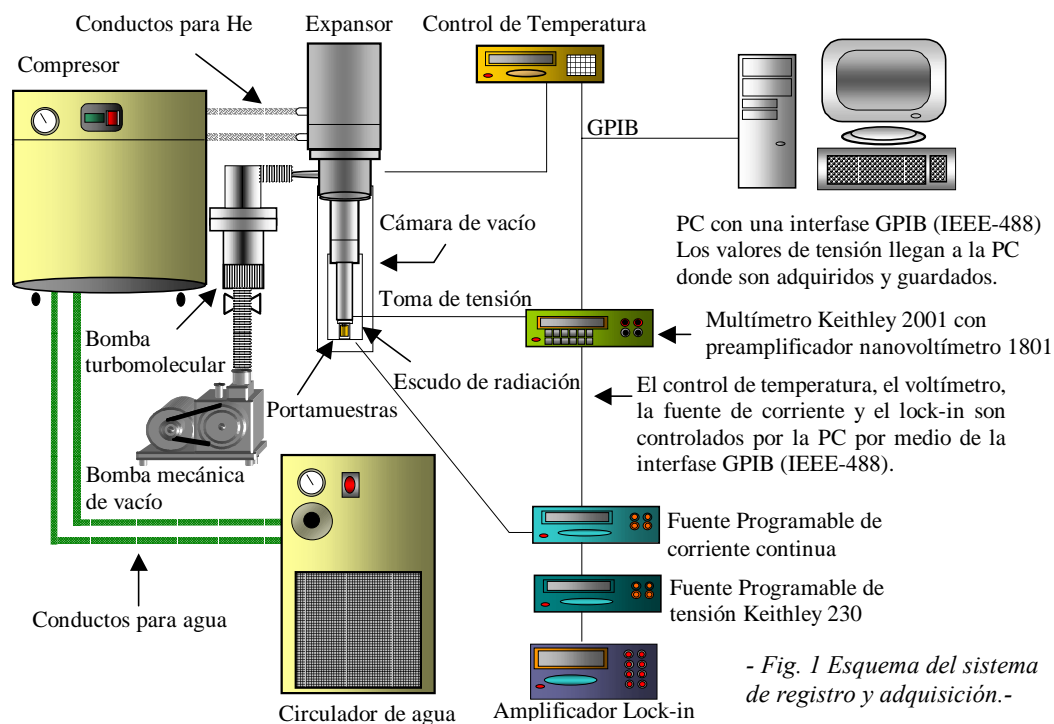
Para medir y registrar la transición superconductor en materiales cerámicos es necesario bajar  $T$  por debajo de la  $T_C$  y controlar tanto  $T$  como el registro de  $\rho$ . A tal efecto se ha diseñado y desarrollado un sistema de adquisición utilizando e interconectando equipos de distinta finalidad. El sistema propuesto está formado por un equipo generador de baja temperatura o criogénico, uno de refrigeración (sistema auxiliar del criógeno), un sistema de vacío (indispensable para lograr un buen aislamiento térmico), instrumental de medición y una computadora personal que tiene la doble función de registrar y controlar el proceso. Se ha puesto énfasis en la exactitud y

repetitividad de la medida. Veremos en detalle cuáles fueron las restricciones del problema, qué factores preponderaron en la elección de las partes y cómo se montó el sistema. Además se destacarán cuáles fueron las prestaciones alcanzadas y qué tipo de experiencias pueden realizarse en el prototipo construido. También se abordarán detalles como el preparado de las muestras a medir y el montaje de contactos.

### 6.3 Estructura general del equipo de medición propuesto

El siguiente es un esquema del sistema de registro y adquisición, básicamente compuesto por:

- Sistema criogénico.
- Sistema de refrigeración por circulación de agua.
- Equipo de vacío.
- Instrumental para control de las condiciones de adquisición.
- Instrumental para la medición de superconductividad.



- Fig. 1 Esquema del sistema de registro y adquisición.-

### 6.3.1 Configuraciones de medición empleadas

El resistómetro fue básicamente diseñado para realizar medidas de resistividad en materiales superconductores. A pesar de ello y como se verá detalladamente en la sección 6.11, puede ampliarse el rango de medida extendiendo la capacidad del sistema para realizar también medidas de resistividad en materiales semiconductores. Dicha extensión en el rango de medida se logra introduciendo modificaciones en la configuración del método de medida. La determinación de utilizar una u otra configuración se establece en base al rango de medida indicado para la muestra que se desea estudiar. El procedimiento consiste en realizar una estimación y proyectarla para luego establecer las condiciones de configuración más conveniente del banco de medida.

En el sistema actual hay 4 configuraciones posibles para medir:

- Muy baja resistividad
- Baja resistividad
- Media resistividad
- Alta resistividad

Las dos primeras alternativas están indicadas cuando los materiales a medir son superconductores (YBaCuO, por ejemplo), y se espera encontrar “bajos” o “muy bajos” (depende del sistema bajo estudio) valores de resistividad en la transición superconductora a la temperatura crítica  $T_C$ . En estas configuraciones se utiliza una Fuente Programable de Corriente para suministrar corriente constante alternativa y bidireccionalmente y el DMM se conecta y programa como voltímetro. Si es necesario aumentar la resolución, se agrega el preamplificador nanovoltimétrico. Para realizar la medida se utiliza la técnica de 4 puntas con inversión de corriente (ver sección 3.4.4, 4.4.1 y 4.4.3).

La tercera configuración es adecuada para valores intermedios de resistividad, donde la muestra a medir tiene, al menos, un orden mayor que la resistencia de contacto. Puede ser utilizada también para proyecciones rápidas, con el objeto de elegir escalas y configuraciones apropiadas para automatizar la medida. En esta alternativa se conecta y programa el DMM como óhmetro.

La cuarta configuración se utiliza cuando los sistemas a medir son semiconductores (CuO, por ejemplo). Debe utilizarse la Fuente de Tensión Programable

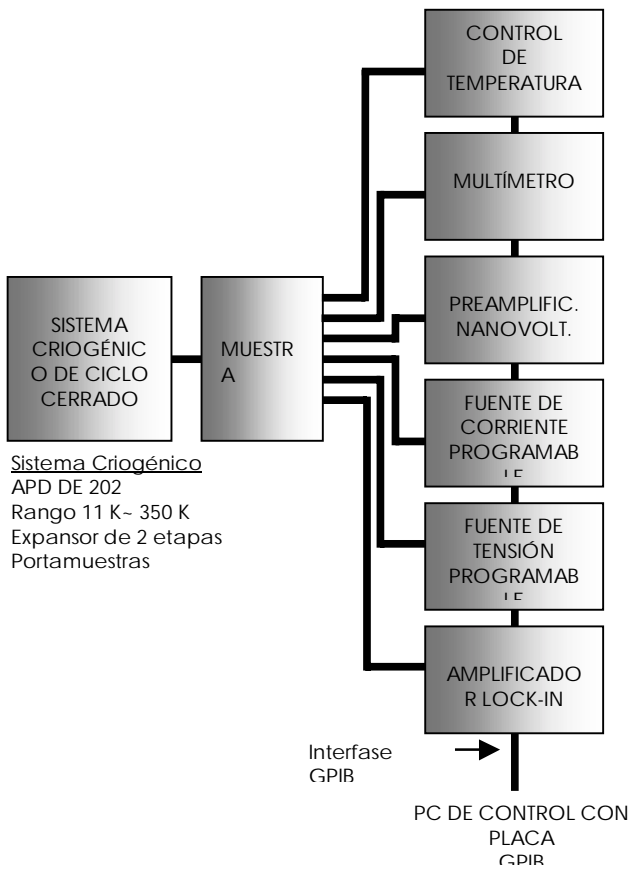
para proveer una tensión constante durante la medida y el DMM se configura como microamperímetro.

Es importante mencionar que la rampa de temperatura del controlador puede programarse para que el sistema registre y adquiera calentando o enfriando la muestra. La decisión de qué pendiente (positiva o negativa) tendrá la rampa se toma en base al material bajo estudio. Por ejemplo, podría experimentarse un aumento de ruido provocado por la corriente que circula por el elemento que funciona como calentador del criógeno, trayendo como consecuencia histéresis térmica.

### **6.3.2 Automatización de la medida y operación del equipo**

Todos los instrumentos y controles del equipo de medición se encuentran interconectados en un bus de instrumentación. El instrumental utilizado consiste en una fuente de corriente continua programable, un multímetro Keithley™ 2001, un preamplificador Keithley™ 1801 que convierte al instrumento en un nanovoltímetro, una fuente programable de tensión Keithley™ 230 y una placa GPIB National Instruments™, instalada en una PC. La fuente de corriente que se utiliza para suministrar la corriente a la muestra cuenta con una interfase GPIB y fue diseñada en nuestro laboratorio contemplando un rango que le permite entregar entre un mínimo de 1  $\mu$ A y un máximo de 100 mA. Se garantiza un error nominal menor al 1% en todo su rango. Como se comentará en el párrafo 6.4.1, se ha verificado experimentalmente que el error de la fuente es menor que 0.5%.

En el siguiente diagrama de bloques se representa el sistema de control y medida y se especifican las partes que lo componen.



**Control de temperatura:**

Scientific Instrument 9650 Interfase GPIB  
 Dos sensores de Silicio (en el expansor y en el portamuestras)  
 Rango: 1.5~450K  
 Exactitud: +/- 0.5 K  
 Resolución: 0.01 K  
 Control de Programa: 100 puntos  
 Resistencia calefactora 60 W

**Multímetro:**

KEITHLEY 2001, 7 y ½ dígitos con Interfase GPIB  
 Rango: 200 mV~2 V  
 Resolución: 10 nV

**Preamplificador Nanovoltímetro:**

KEITHLEY 1801  
 Rango: 20 µV  
 Resolución: 1pV

**Fte. de Corriente Continua Programable:**

Interfase GPIB  
 Rangos de 10 uA ~ 100 mA  
 Inversión de polaridad  
 Exactitud Nominal 1%  
 Exactitud Medida 0.5%  
 Tensión Máxima de salida: 10 V  
 1000 pasos de programa

**Fuente de tensión programable**

KEITHLEY 230  
 Rango de tensión: 100 V  
 Exactitud 0.05% +50 mV  
 Máxima corriente 100 mA

**Amplificador Lock-in:**

PerkinElmer Model 7225  
 DSP Lock-in , con interfase GPIB  
 Sensibilidad: 2 nV a 1 V  
 Reserva dinámica: 100 dB

**PC de Control:**

PC con µprocesador Pentium! equipada con una placa GPIB National Instruments

El multímetro se utiliza como voltímetro o como nanovoltímetro, y puede llegar a registrar un valor máximo de hasta 7 ½ dígitos, dependiendo de la escala.

El protocolo para realizar una medida estándar de resistencia está manejado por un programa que se ejecuta desde la PC (ver **Apéndice C**). Básicamente el procedimiento para medición de superconductividad consiste en programar la fuente para inyectar corriente, medir en la muestra la tensión producida, invertir el sentido de la corriente, medir nuevamente la tensión, realizar la media de las tensiones obtenidas con el objeto de anular las *fems*, mostrarlas en pantalla y guardar o registrar los datos en el disco duro de la PC. La placa GPIB, es una NI-288 y tiene como función

proporcionar la comunicación de los instrumentos con la PC para que estos puedan ser comandados remota y automáticamente.

## 6.4 Descripción del método

El procedimiento de medida se implementa utilizando instrumentos con interfaces IEEE-488, también conocidas como GPIB<sup>1</sup> y una PC provista de una placa GPIB, donde corre un programa diseñado especialmente para controlar y registrar simultáneamente el proceso (ver **Apéndice C**). El controlador le envía instrucciones a los instrumentos para realizar la medida de resistencia. A su vez, lee la temperatura del crióstato, calcula la resistencia a partir del valor muestreado, la registra y la almacena. Este proceso puede correr independientemente de que el crióstato haya sido programado para barrer temperaturas en forma descendente (desde ambiente hasta 12K) o viceversa.

El error del sistema está limitado solamente por la instrumentación. El multímetro digital de Keithley, Mod. 2001 [1] con el preamplificador nanovoltimétrico, Mod. 1801 [2] (con el que cuenta nuestro resistómetro) y la fuente de corriente programable definen además la resolución, la precisión y la sensibilidad de la medida de resistencia.

### 6.4.1 Precisión y resolución del sistema

La fuente de corriente continua programable [3] fue diseñada con 5 escalas de 1000 pasos cada una, abarcando desde 1-10  $\mu\text{A}$  ~ 10-100 mA. Las exigencias de diseño fueron establecidas con una tolerancia nominal en la precisión menor al 1%. El error medido de la misma, es menor al 0.5 % en todas las escalas.

La exactitud del DMM Keithley 2001 es de:  $\pm$  (50 ppm de lectura + 6 ppm de rango). Este valor se produce en el caso de mediciones de tensión de CC en el rango de 200 mV (el menor), para un conjunto de medidas a tomarse dentro de los 2 años de haber sido realizada la última calibración. En esa misma escala la resolución del instrumento es de 10 nV. Por lo tanto la exactitud del voltímetro en el peor caso sería:

$E_V = \pm (0.005\% + 1.2 \mu\text{V})$ , donde el primer término es la precisión y el segundo la incerteza de la escala.

---

<sup>1</sup> Siglas del inglés: *General Purpose Interface Bus*, también se conoce como la norma IEEE-488. Para más detalles ver **Apéndice B**.

En la medida de resistencia el error está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta R = [\Delta V/I + V\Delta I/I^2], \text{ como } R=V/I \Rightarrow$$
$$\Delta R / R = |\Delta V/V| + |\Delta I/I|$$

Para hallar la precisión del sistema debemos considerar la escala de la fuente de corriente programable (para este ejemplo la escala de corriente de 1 ~ 10 mA,  $\Delta V=Ev$  y  $\Delta I=0.5\%$ ). En este caso resulta:

$$\Delta R = \pm (0.505 \% + 120 \mu\Omega),$$

donde el primer término es el error de precisión, debido principalmente a la fuente de corriente y el segundo,  $1.2 [\mu V]/10 [\text{mA}]$  se debe al rango utilizado en los distintos instrumentos.

La resolución del sistema está determinada por la resolución combinada de la fuente y del voltímetro. Dadas las características de la configuración utilizada, la resolución del sistema se debe principalmente a la resolución del voltímetro. En el caso de utilizar la fuente de corriente en una escala de 10 ~ 100 mA tenemos una resolución de  $0.1 \mu\Omega = 10 \text{ nV} / 100 \text{ mA}$ . (en el párrafo 6.11 se detallan las características del sistema).

### 6.4.2 Consideraciones adicionales en el montaje.

Un importante punto a tener en cuenta es el ruido del sistema y del control. En este caso todos los cables de conexión deben ser de baja impedancia. Si se cumpliera esa condición podría evitarse la necesidad de apantallarlos, aunque para lograr niveles mínimos de ruido siempre es conveniente utilizar conexiones apantalladas.

El ruido producido por campos magnéticos también es muy importante. Cualquier lazo que se forme en los cables de medida puede amplificar y recoger pequeños cambios que se produzcan en campos magnéticos cercanos que inducirían corrientes en las puntas e incluirían tensiones de ruido en la medida. Trenzando los cables de medida y manteniéndolos lo más cortos posible se reduce significativamente el problema del ruido.

Las técnicas para reducir el ruido podrían complementarse introduciendo filtros en el *software* de control. El ruido de lectura puede reducirse si se programa un filtro que promedie las muestras. El costo de utilizar un filtro extra es que la respuesta del sistema se vuelve más lenta y por lo tanto es necesario considerar la posibilidad de su

utilización según las necesidades de cada caso. Para el problema que estamos analizando el filtro de *software* podría aplicarse para las medidas de resistencia, pero nunca para las medidas de tensión, ya que en este último caso estamos pendientes de cuidar que las *fems* no cambien, por lo tanto aquí se tiene en cuenta la velocidad del sistema. Si no observamos ese detalle estaríamos introduciendo, junto con el filtro un error mayor debido a las variaciones de las *fems* en la medida.

## 6.5 Sistema criogénico

Se utiliza un criógeno porque es necesario estudiar los distintos materiales en función de la temperatura, para lo que se debe poder variar y controlar la temperatura de la muestra bajo observación. Para ello contamos con un equipo del tipo ciclo cerrado de helio compuesto de un compresor y un expansor. Por su configuración este equipo permite trabajar a temperaturas desde los 11 a los 300 K. Este rango es apropiado porque las transiciones de cerámicos superconductores de alta temperatura crítica ocurren dentro del mismo.

La elección del equipo se hizo considerando además que:

1. Un crióstato<sup>2</sup> de helio requeriría contar con helio líquido (no disponible en la ciudad de La Plata).
2. Un crióstato de nitrógeno líquido no bajaría de 55 K, lo que implica una restricción en el tipo de investigaciones que se pueden realizar.
3. Un criógeno de ciclo cerrado es relativamente barato, eficiente y fácil de operar para el propósito de variar la temperatura entre 11 y 300 K.
4. Se puede contar con una computadora personal (PC) para controlarlo.
5. No requiere mantenimiento durante largos períodos (10.000 horas de uso)

El sistema criogénico, utilizando componentes standard de APD™, consiste en un compresor de helio, líneas de gas o interconexión y el expansor.

---

<sup>2</sup> Es un recipiente diseñado para contener elementos líquidos, consta de paredes aisladas del ambiente con alto vacío. La temperatura mínima del crióstato depende del elemento líquido que esté en su interior. El nitrógeno se licua a 55 K o a 77 K dependiendo de la presión, el helio a 4.2 K.





- Fig. 2 En la figura puede verse el sistema completo. Abajo a la izquierda está el compresor APD. En el centro se puede apreciar la bomba de vacío y la cabeza del expansor. A la derecha se ve el rack que contiene el instrumental electrónico y la Computadora Personal (PC). Al fondo se destaca el cilindro de He y su izquierda (en el piso) la bomba mecánica de 2 etapas. –

### 6.5.1 Principio de operación del sistema criogénico

El equipo compresor modelo HC-2D<sup>3</sup>, refrigerado por agua, está formado fundamentalmente por el compresor propiamente dicho, filtros y separadores de aceite, material absorbente y un intercambiador de calor, tiene además sensores, válvulas, un medidor de presión y un contador de horas. Básicamente cumple la función de enfriar,

---

<sup>3</sup> Helium Compressor Model HC-2D - Technical Manual – APD Cryogenics Inc - 1833 Vultee Street, Allentown, PA 18103, January 1992.

comprimir y limpiar el helio que viene por la línea de retorno del expansor para suministrarlo, a alta presión, por la línea de suministro.

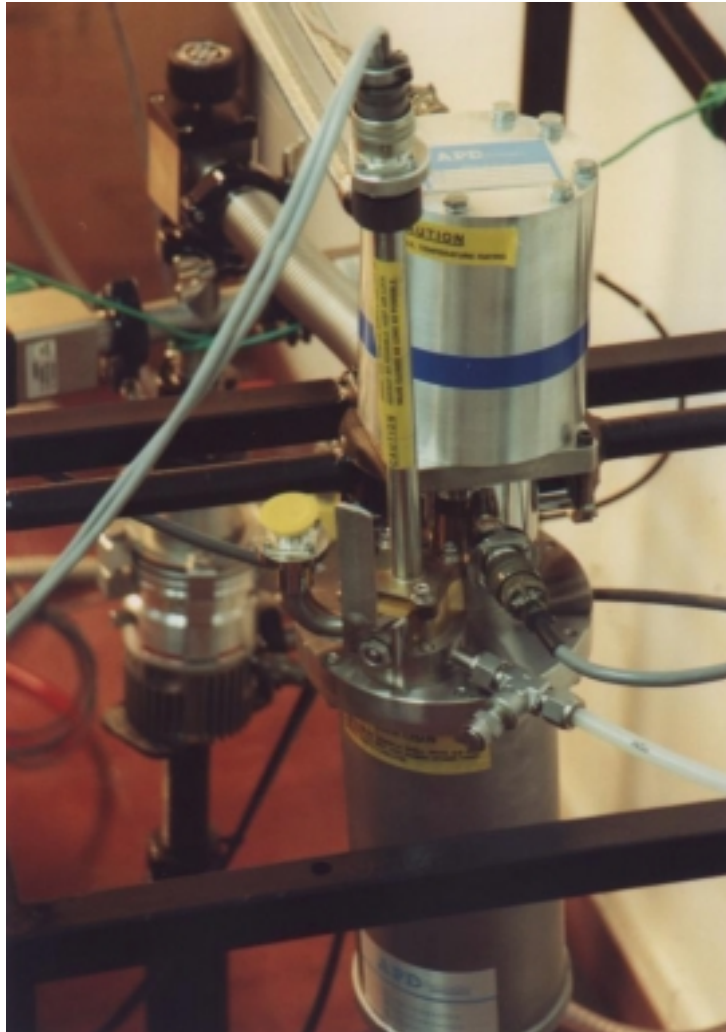
El helio a baja presión, que proviene del expansor llega al equipo compresor a través de la línea de retorno, pasando previamente por el recipiente de suministro. Es inevitable que el calor y el aceite lubricante del compresor contaminen el helio por lo que, al enfriarlo, se lo hace circular por un intercambiador de calor que cuenta con tres circuitos. Luego el gas pasa por un separador de aceite y un absorbente de aceite y humedad. De allí el gas tratado se suministra a alta presión hacia el expansor.

El aceite suspendido en el helio gaseoso se separa en tres etapas. El aceite recuperado en el separador se envía nuevamente al compresor a través de tubos capilares. La presión diferencial en el sistema es la que favorece esta circulación. La pequeña cantidad de aceite que recoge el absorbente permanece allí y cada 20.000 horas es necesario eliminarla reemplazando el absorbente.

El expansor es de dos etapas y opera según el ciclo de refrigeración Gifford-McMahon, trabaja en conjunto con el compresor del cual utiliza helio para producir frío.



- Fig. 3 En esta fotografía, tomada desde un ángulo superior puede verse a la izquierda la PC que contiene la tarjeta GPIB y el rack con el equipo electrónico de medida y control. A la derecha se aprecia el cabezal expansor del criógeno. Detrás del mismo, en último plano se ve una parte de la bomba turbomolecular. -



- Fig. 4 Aquí puede apreciarse el expansor. El cable gris que cruza en diagonal y sale de la imagen a la izquierda es el que conecta la muestra con el sistema de adquisición. En segundo plano se ve la bomba turbo molecular. -

## 6.6 Sistema de refrigeración por circulación de agua

El compresor debe ser refrigerado ya que genera una gran cantidad de calor como resultado del trabajo de comprimir helio, para ello se utiliza un circuito de ciclo cerrado de agua. Para que el compresor funcione debidamente deben cumplirse varias condiciones: la temperatura ambiente debe estar entre los 10 y 38 °C, la temperatura del agua entrante deber estar entre 4 y 27 °C, la del agua saliente de ser < 41 °C, el caudal de presión de agua debe estar entre 2 y 6.9 bar, el flujo de agua desmineralizada refrigerante debe ser > 2.26 l/m, con una capacidad de 1.76 kWh, de modo que se pueda extraer el calor generado.

El compresor cuenta con un sistema de seguridad: un sensor comprueba que circule el agua refrigerante y si la circulación de ésta se interrumpe, o la presión de la misma disminuye, una electroválvula apaga automáticamente el equipo.

## 6.7 Equipo de vacío

El equipo de alto vacío es imprescindible para lograr un buen aislamiento entre el medio ambiente y el espacio donde se aloja la muestra, así como también la eliminación de vapor de agua que de otra manera podría afectar la muestra. Está compuesto por dos tipos de bombas con sus conductos conectores, llaves de cierre para aislar cámaras, transductores e indicadores para verificar los valores de presión y una válvula de seguridad.

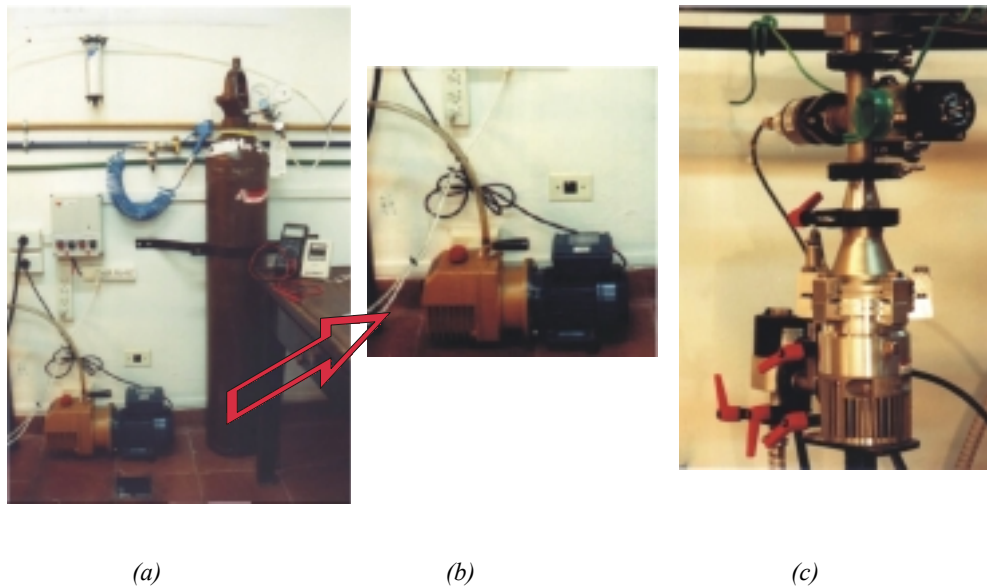
El sistema de vacío trabaja con dos bombas, una del tipo turbomolecular o principal y otra preliminar que es mecánica de dos etapas. La función de esta última consiste en lograr un vacío aproximado de  $10^{-2}$  Torr. Se le llama prevacío porque es necesario para que la bomba turbomolecular funcione en régimen. Esta bomba gira a 70.000 rpm y con ella logra un vacío que varía entre  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  Torr.

### 6.7.1 Atmósfera controlada

La medida de resistividad se realiza en atmósfera de He. En la Figura 5 (a) puede verse el sistema para controlar dicha atmósfera. Está compuesto por un cilindro de He de alta pureza (99.999% de He) conectado, por medio de un tubo, al espacio donde se aloja el portamuestras, pasando a través de un filtro de retención de H<sub>2</sub>O diseñado y fabricado por nosotros. El filtro consiste en un tubo presurizado de acrílico que contiene zeolita tipo A, silica gel, y lana de vidrio. La zeolita es un alúmninosilicato que por su gran superficie específica cuenta con gran capacidad para retener H<sub>2</sub>O. El silica gel, en menor proporción que la zeolita, también cumple la función de deshumidificador, pero en este caso se lo utiliza principalmente como indicador de humedad ya que al saturarse de H<sub>2</sub>O cambia su color. Cuando está “seco” es de color azul y si está hidratado su color es rosado. La zeolita tiene mayor capacidad hidroabsorbente que el silica gel, pero no puede saberse por su aspecto exterior cuando está saturada, es por ello que se utilizan los dos materiales. El silica gel se satura antes que la zeolita, cuando el silica gel cambia de color hay que proceder al reemplazo del

contenido del filtro por una partida de material “seco” a pesar de que la zeolita tiene todavía capacidad para seguir absorbiendo H<sub>2</sub>O. El silica gel y la zeolita húmedos pueden reactivarse mediante un tratamiento térmico. La lana de vidrio, mencionada anteriormente, cumple la función de retener el material hidroabsorbente del filtro evitando que pueda pasar al espacio del portamuestras.

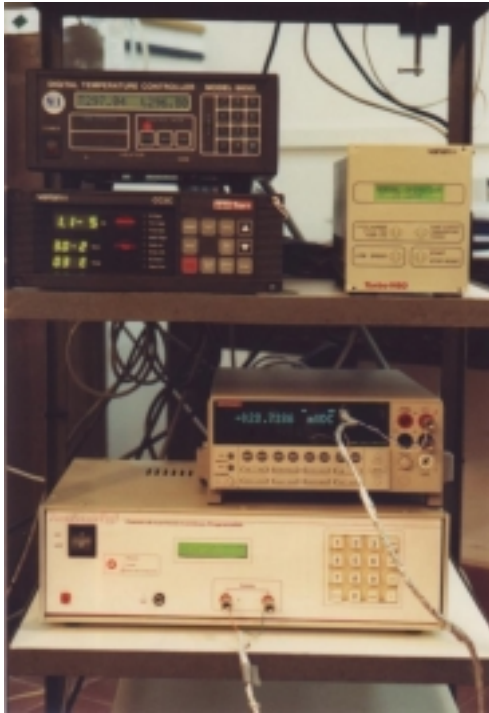
Para suministrar He en el espacio de la muestra previamente es necesario hacer vacío, el He queda presurizado 5 psi. La presencia de una atmósfera de He favorece la conductividad térmica logrando uniformidad de temperatura en la muestra así como en el diodo sensor de temperatura del controlador. En nuestro caso se utiliza He por su bajo punto de liquefacción (4.2K) pero si fuera necesario otro tipo de estudio específico podría reemplazarse el He otro gas (Ar, N<sub>2</sub>, etc.) de baja reactividad, teniendo en cuenta su temperatura de liquefacción.



- Fig. 5 En la foto (a) se ve la bomba mecánica de dos etapas y el sistema de helio (cilindro y filtro) para la controlar atmósfera de la muestra. La imagen (b) es un detalle de la (a). En la fotografía (c) puede apreciarse la bomba turbomolecular de alto vacío. -

## 6.8 Computadora Personal

La computadora es una PC standard. Actualmente se está corriendo un programa en QBASIC™ por lo que los requerimientos de sistema son mínimos: un microprocesador 80286 y un sistema operativo DOS™. En nuestro instrumento tiene un microprocesador *Intel™ Pentium!* 100 MHz y 16 MB de memoria RAM.



- Fig. 6 Detalle del rack que contiene el equipo. En el primer estante de arriba hacia abajo se ve el control de temperatura del criógeno, el sistema medidor de vacío y a su lado el controlador de velocidad de la bomba turbomolecular. En el segundo estante se ve el multímetro sobre la fuente controlada de corriente. -

## 6.9 Sistema de seguridad

En este desarrollo se implementó un sistema de seguridad para proteger el equipo contra los eventuales cortes en el suministro de energía eléctrica de la red pública. La toma de tensión de nuestro equipo se realiza a partir dos circuitos separados. Los mismos están equipados con sendos contactores, uno de ellos para los motores (bomba mecánica, bomba turbomolecular, electroválvulas y compresor) y otro para la electrónica o instrumental. De modo que, ante un eventual corte de energía, se activa una electroválvula que bloquea la entrada de vacío al sistema evitando la posibilidad de que el aceite lubricante de la bomba mecánica, debido a la presión negativa, ingrese al sistema en vacío. Por otro lado, los contactores evitan que los equipos vuelvan a

conectarse automáticamente sin la presencia o intervención de un operador cuando se restituye el suministro. Por lo general, estos transitorios son responsables de fallas irreparables en los instrumentos, por lo que es importante evitarlos.

## 6.10 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras a estudiar involucra adecuar sus dimensiones para que puedan ser alojadas en el portamuestras y colocar los terminales para realizar la medida. Para cumplir la primera de estas dos condiciones se busca que las dimensiones de la muestra sean aproximadamente las siguientes: espesor entre 1 y 2 mm (lo más delgada posible sin que se fracture); largo  $\cong$  8 mm y ancho  $\cong$  3 o 4 mm. El sentido de mantener estas proporciones es que al colocar los contactos para que circule corriente entre los extremos opuestos a lo largo de la misma sea posible suponer que dicho flujo de corriente sea uniforme en toda la muestra. Si esto se cumple, se puede calcular la resistividad ( $\rho$ ) a partir de la medida de resistencia.

Instalar los terminales requiere tener en cuenta algunos factores. Uno de ellos consiste en minimizar o evitar en lo posible uniones entre distintos materiales. Dicho de otro modo, se trata de evitar interfases de materiales diferentes. En el Cap. 4, se estudió que el problema que existe al realizar uniones de dos materiales distintos es que se generan *fems* termoeléctricas. Por esta razón, si es necesario unir dos terminales de cobre es preferible realizar una unión mecánica, por presión, que una soldadura con estaño, para evitar la interfase estaño-cobre.

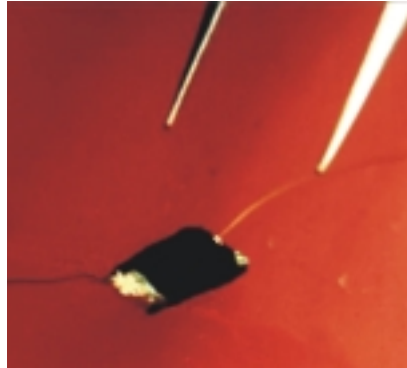
Otro factor es la naturaleza y fragilidad de la muestra. Si la muestra tiene una dureza y consistencia suficiente puede recurrirse a un sistema de presión mecánica para implementar los contactos. Si, por el contrario, la muestra a medir es frágil, la técnica más utilizada es la unión de contacto con pintura de plata. Para minimizar las interfases se utiliza pintura de plata para adherir los terminales que a su vez están constituidos también de plata. En nuestro caso, por limitaciones económicas y condiciones de resistencia mecánica adherimos a la muestra terminales de cobre con pintura de plata.

Es muy importante tener en cuenta el diámetro de los terminales, se busca que sea pequeño (en nuestro caso  $\varnothing = 0.08$  mm) para que su capacidad calorífica sea mínima; de esta manera la masa del terminal no influye en el control de la temperatura de la muestra.

Si el material a medir es superconductor se le conectan cuatro terminales para poder utilizar el método de las cuatro puntas (tratado en el Cap. 4). En cambio, si el material es semiconductor, es suficiente utilizar sólo dos terminales.



(a)  $\frac{1}{2}$  pastilla de CuO como sale del pastillero



(b) Muestra preparada con 2 contactos. Se trabajó sobre la geometría para poder aplicar cálculos de resistividad



(c) Muestra preparada para medir con el método de las cuatro puntas. Los contactos, como en (b) se establecen con pintura de plata. Se colocó en el campo visual de la fotografía un hisopo de uso comercial para tener referencia de las dimensiones.

- Fig. 7 Preparación de muestras y contactos. -



(d) Aquí puede verse un detalle del portamuestras con una muestra lista para ser medida.



## 6.11 Prestaciones obtenidas

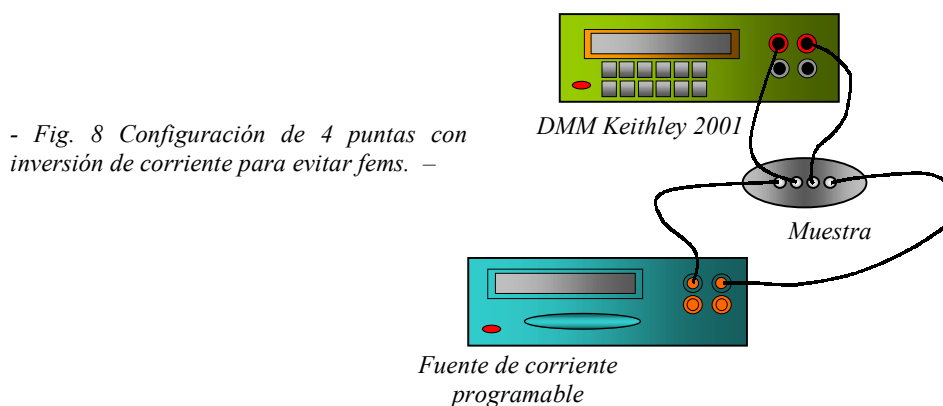
### 6.11.1 Introducción

Este apartado detalla las prestaciones obtenidas en el sistema de medición para las distintas configuraciones utilizadas. Las mismas caracterizan el comportamiento del equipo bajo las condiciones de trabajo de laboratorio. Cabe aclarar que los esquemas que se han utilizado para representar las conexiones son sintéticos para lograr claridad en el dibujo. Por ejemplo, las puestas a tierra y los cables apantallados no están representados.

### 6.11.2 Medida de bajas resistencias

#### 6.11.2.1 Utilizando el Multímetro Digital Keithley 2001 como voltímetro

En la Tabla 1<sup>4</sup> se especifica el error del sistema de registro y adquisición para la configuración que se representa en la Figura 8, esto es, la medida con cuatro puntas utilizando el *DMM Keithley 2001* como voltímetro y la fuente de corriente programable como fuente de corriente constante con inversión de corriente para evitar *fems*.



---

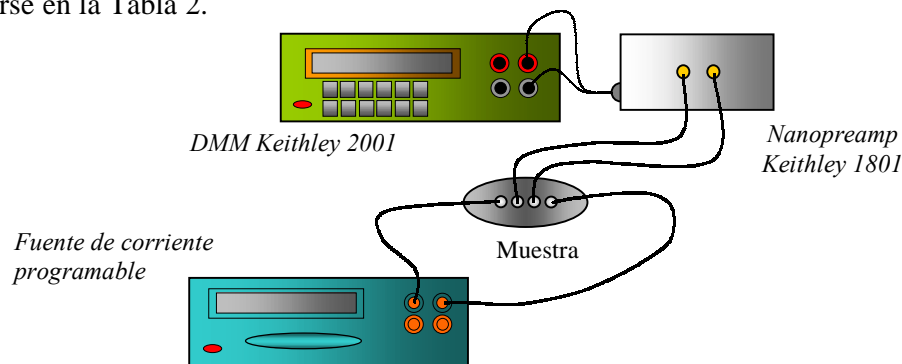
<sup>4</sup> Las Tabla 1 y 2 se calculan con un valor de corriente de  $I=100$  mA. Excepto en el rango de  $200\text{m}\Omega$  de la Tabla 2 el cual fue calculado con  $I=10$  mA.

Baja Resistencia (Fuente de corriente, DMM Keithley 2001 como voltímetro)			
Rango	Fondo de Escala	Resolución	Error lect. +rango
2 $\Omega$	2.1000000	0.1 $\mu\Omega$	0.505% + 12 $\mu\Omega$
20 $\Omega$	21.0000000	1 $\mu\Omega$	0.503% + 40 $\mu\Omega$
200 $\Omega$	210.000000	10 $\mu\Omega$	0.503% + 800 $\mu\Omega$
2000 $\Omega$	2.1000000	100 $\mu\Omega$	0.505% + 6 m $\Omega$

- Tabla 1 Baja Resistencia (Fuente de corriente, DMM Keithley 2001 como voltímetro). -

### 6.11.2.2 Utilizando el Preamp Nanovoltimétrico Keithley 1801 con el Multímetro Digital Keithley 2001 y la fuente de corriente programable

Si es necesario puede ampliarse el rango del voltímetro convirtiéndolo en un nanovoltímetro, para ello se utiliza el preamplificador *Keithley 1801*. La configuración se muestra en el esquema de la Figura 9 y la especificación técnica del sistema puede verse en la Tabla 2.



- Fig. 9 Configuración de 4 puntas con inversión de corriente para evitar fems con nanopreamplificador.-

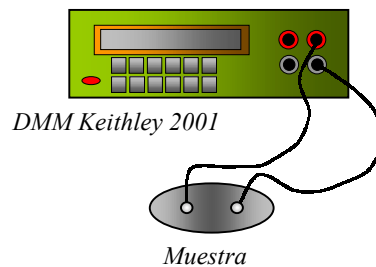
Baja Resistencia (Fuente de corriente, DMM Keithley 2001 como voltímetro) + Nano preamp 1801			
Rango	Fondo de Escala	Resolución	Error lect. +rango
0.2 m $\Omega$	210.00000	10 p $\Omega$	0.547% + 12 n $\Omega$
2 m $\Omega$	2.1000000	100 p $\Omega$	0.527% + 40 n $\Omega$
20 m $\Omega$	21.0000000	1 n $\Omega$	0.527% + 120 n $\Omega$
200 m $\Omega$	210.00000	10 n $\Omega$	0.527% + 1200 n $\Omega$

- Tabla 2 Baja Resistencia con Nano preamp Keithley 1801-

### 6.11.3 Medida de altas resistencias

#### 6.11.3.1 Utilizando el Multímetro Digital Keithley 2001 como óhmetro

Este equipo fue diseñado para medir superconductores pero debido su versatilidad es posible utilizarlo en otro tipo de sistemas con menor valor de conductividad. Con estos valores de resistencia no es necesario considerar el problema de las *fems*, que pueden despreciarse. Esta configuración es aceptable para cierto tipo de estudios comparativos, donde importan los valores relativos. Se utiliza el método de dos puntas. El esquema de conexión es el de la Figura 10 y la tabla correspondiente es la Tabla 3.



- Fig. 10 Configuración de 2 puntas para altas resistencias.-

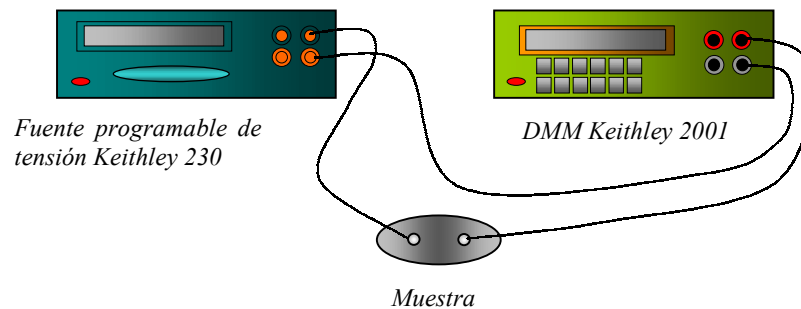
Alta Resistividad (2 puntas Keithley)			
Rango	Fondo de Escal	Resolución	Error % lect. + rango
20 $\Omega$	21.000000	1 $\mu\Omega$	0.011% + 140 $\mu\Omega$
200 $\Omega$	210.00000	10 $\mu\Omega$	0.009% + 1.4 m $\Omega$
2 k $\Omega$	2100.0000	100 $\mu\Omega$	0.008% + 9 m $\Omega$
20 k $\Omega$	21000.000	1 m $\Omega$	0.008% + 90 m $\Omega$
200 k $\Omega$	210000.00	10 m $\Omega$	0.013% + 1 $\Omega$
2 M $\Omega$	2100000.0	100 m $\Omega$	0.023% + 10 $\Omega$
20 M $\Omega$	21000000	1 $\Omega$	0.11% + 100 $\Omega$
200 M $\Omega$	210.00000	10 $\Omega$	3% + 20 k $\Omega$
1 G $\Omega$	1050.0000	100 $\Omega$	6% + 200 k $\Omega$

- Tabla 3 Alta Resistividad (2 puntas Keithley)-

### 6.11.3.2 Utilizando la fuente programable de tensión Keithley 230 y el Multímetro Digital Keithley 2001 como amperímetro

Es posible utilizar esta configuración para estudiar el comportamiento de sistemas como el CuO, que es un semiconductor, cuya resistencia a temperatura ambiente es alta (cientos de  $k\Omega$ ) y aumenta conforme disminuye la temperatura.

El rango de medida de la configuración anterior está limitado a  $1\text{ G}\Omega$ . Es posible ampliarlo si se utiliza una fuente de tensión y se mide la corriente con el multímetro. El esquema se muestra en la Figura 11.



- Figura 11 Configuración con fuente programable de tensión para altas resistencias.-

Para esta configuración se utiliza el **DMM** como amperímetro. Se mide CC con una resolución de  $10\text{ pA}$  (según especificaciones del instrumento). Pero el error del instrumento para la escala utilizada ( $200\text{ }\mu\text{A}$ ) es de  $0.135\%$  de lectura +  $5\text{ nA}$ . La fuente de tensión utilizada tiene un rango de  $1\text{ V}$  a  $100\text{ V}$ .

Para establecer los límites de confiabilidad de una medida debemos tener en cuenta el valor del error de la corriente ( $5\text{ nA}$ ) y no la resolución del instrumento ( $10\text{ pA}$ ).

Si se usa una tensión aplicada de  $10\text{ V}$  el mayor valor confiable de  $R$  sería:

$$R = 10\text{ [ V ]} / 5\text{ [ nA ]} = 2\text{ [ G}\Omega\text{ ]}$$

Con una tensión aplicada de  $50\text{ V}$ :

$$R = 50\text{ [ V ]} / 5\text{ [ nA ]} = 10\text{ [ G}\Omega\text{ ]}$$

## 6.12 Resultados experimentales

En esta sección, se presentarán los resultados de 3 experiencias realizadas en el laboratorio.

### 6.12.1 Comportamiento de un material superconductor

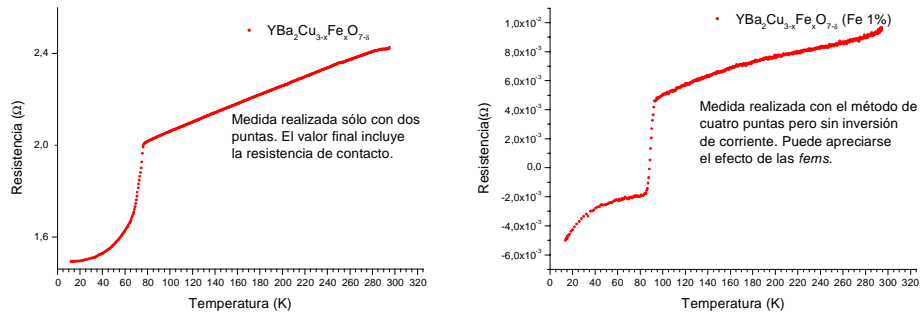
El cerámico superconductor estudiado tiene una temperatura crítica mayor que 90 K. Se trata de un compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ . Se midió YBaCuO puro y otro dopado con 1% de hierro comparando además tres métodos de medida<sup>5</sup>: con dos puntas, con cuatro puntas sin inversión de corriente y con cuatro puntas con inversión de corriente.

En la región normal de la muestra sin dopar (Figura 12 (a)) se puede ver cómo disminuye linealmente la resistencia cuando disminuye la temperatura hasta la región donde se produce la transición superconductora. En la muestra dopada (Figura 12 (b)), el comportamiento en la región normal difiere de la anterior por la presencia de los átomos de Fe que alteran el carácter metálico del régimen de transporte. En la región superconductora se observa claramente el efecto que tiene el método de medida. La medida realizada con dos puntas Figura 12 (a) es insuficiente. Puede observarse que cuando se enfría la muestra por debajo de  $T_C$  y la resistencia del YBaCuO debería ser nula el mínimo valor medido no es cero puesto que se encuentra limitado y enmascarado por la resistencia de contacto. Para poder medir valores más bajos de resistencia hay que utilizar el método de las cuatro puntas con inversión de corriente. En la Figura 12 (b) puede verse que si no se realiza inversión de corriente, las *fems*<sup>6</sup> distorsionan la medida llegando a dar, en este caso, valores de resistencia negativos. Por esta razón, para poder medir en la región superconductora es necesario proceder utilizando cuatro puntas con inversión de corriente para obtener la respuesta intrínseca del material sin artificios instrumentales, ver Figura 13.

---

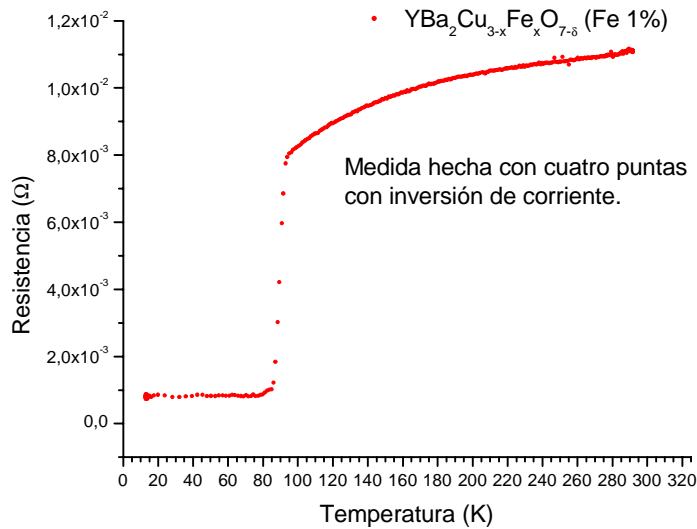
<sup>5</sup> El análisis de por qué se utilizan cuatro puntas se trata en 3.4.4 Método de Kelvin o de las cuatro puntas.

<sup>6</sup> Visto en 3.9 Potenciales termoeléctricos, 3.10 Medida de resistencia en superconductores y en 4.4.3 Método de la corriente inversa.



(a) (b)  
- Fig. 12 Dos medidas de la resistencia de un superconductor en función de la temperatura. -

Entonces en la Figura 13 puede apreciarse que para medir superconductores el método de las cuatro puntas con inversión de corriente garantiza excelentes resultados.



- Fig. 13 Comportamiento del material  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-d}$  dopado con el 1% de hierro. -

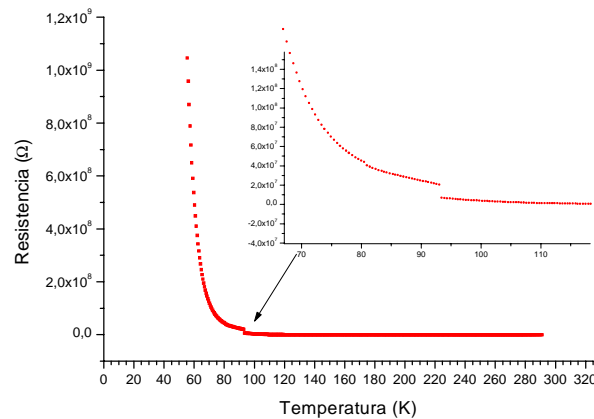
La caracterización realizada permitió determinar la capacidad del arreglo instrumental desarrollado para lograr medidas confiables, con errores menores que el 1 %, de valores de resistividad comprendidos entre  $0.01 \times 10^{-3} \Omega$  y  $1 \times 10^9 \Omega$ .

### 6.12.2 Comportamiento típico de un material semiconductor

El resistómetro fue diseñado para medir y registrar automáticamente la dependencia de la resistividad con la temperatura  $\rho(T)$  en un rango de 11 y 350 K. El rango de medida de resistividad está comprendido entre 0.01m $\Omega$  y 1 G $\Omega$ .

Adaptando las posibilidades de trabajo de este prototipo se comprobó la versatilidad del equipo ya que con modificaciones menores podía realizarse con un error menor al 1% la experiencia de medir resistividad en el óxido cúprico (CuO)<sup>7</sup>. El principal inconveniente es que el CuO es semiconductor por lo que la media de la resistencia inicial a temperatura ambiente es mayor a 500  $\Omega$ . Para una muestra de CuO puede verse cómo aumenta la resistencia cuando baja la temperatura siguiendo una ley exponencial.

Debido a que es muy grande el rango de valores, el multímetro debe adaptar la corriente que entrega para no quedar fuera de escala, por esta razón en la Figura 14 se aprecian dos discontinuidades en la curva. Conociendo el origen de estos saltos, se pueden corregir fácilmente en la presentación final de los datos para su análisis numérico.



- Fig. 14 Resistencia de un semiconductor en función de la temperatura. La discontinuidad se debe al cambio de escala del multímetro. -

<sup>7</sup> El óxido cúprico, vulgarmente conocido como tenorita es un material semiconductor tipo p. Posee una banda prohibida (diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia) que varía entre 1.4 eV y 2 eV. Este compuesto es de particular interés porque su estructura cristalina es similar a los planos CuO del YBaCuO y también por su comportamiento magnético anómalo.

### **6.12.3 Transporte eléctrico en nanopartículas de CuO**

#### **6.12.3.1 Introducción**

El CuO es un semiconductor cuya microestructura presenta variaciones que aparentemente dependen de la forma de preparación de la muestra y que algunos autores han interpretado como provenientes de microtensiones y/o tamaño de partícula, no descartándose posibles vacancias catiónicas. Esto conduce a un comportamiento en el régimen de transporte que, a pesar del tiempo transcurrido en su investigación, aún hoy es objeto de numerosos estudios ya que las evidencias experimentales son contradictorias [4]. La resistividad del CuO depende tan fuertemente de su microestructura, que por ej. en monocristales de distinta procedencia se han detectado variaciones de hasta tres órdenes de magnitud en la resistividad eléctrica.

Es poco lo que se sabe de las propiedades de transporte a bajas temperaturas pero estudios en monocristales mostraron anomalías asociadas a cambios en la anisotropía magnética que se han estudiado recientemente en este laboratorio.

En estudios previos [5], se observó que nanopartículas de CuO producidas por molienda mecánica presentan cambios en la respuesta magnética, aparentemente relacionados con el tiempo de molienda.

Para investigar la relación entre la estructura magnética y las propiedades de transporte hemos caracterizado y estudiado la resistividad eléctrica entre 30 y 300K de nanopartículas de CuO de distintos tamaños fabricadas por molienda mecánica controlada.

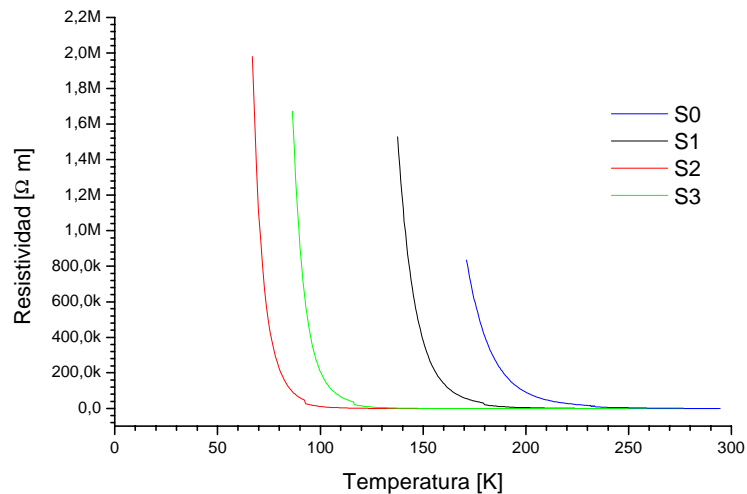
#### **6.12.3.2 Preparación**

Utilizando como material de partida óxido cúprico pro-análisis Cerac, se procedió a molerlo mecánicamente en un molino vibratorio vertical cilíndrico con una bola de acero. La relación masa de CuO/masa de la bola fue de 3:14 con una cantidad de masa de 436 mg de CuO. Se fabricaron cuatro muestras: S0 es la muestra original; S1, S2 y S3 son muestras con tiempos de molienda de 1 hora, 6 horas y 12 horas, respectivamente.



### 6.12.3.3 Caracterización

Se utilizó un difractómetro de polvo convencional Philips 1710 de rayos-X a temperatura ambiente. Se usó la línea  $K\alpha$  del Cu en pasos de  $0.02^\circ$  con 40 segundos por paso. Se procedió a medir la resistividad como función de T entre 30 y 300K en el instrumento desarrollado en esta tesis y a medir el poder termoeléctrico a temperatura ambiente.



- Fig. 15 Comparación de la resistividad de CuO logrado con distintos tiempos de molienda. -

Las curvas de resistividad en función de la temperatura, Figura 15, muestran una disminución de la resistividad con el tiempo de molienda.

Las medidas de poder termoeléctrico no mostradas indican que todas las muestras tienen comportamiento semiconductor con portadores tipo p.

Luego de determinar el tamaño y las microdeformaciones promedio de las muestras haciendo el análisis del perfil de línea por el método de Rietveld utilizando el modelo de Desai y Young, actualmente se está trabajando en obtener un modelo que explique su gran influencia sobre las propiedades eléctricas observadas.

### **6.13 Conclusión**

La versatilidad con que fue concebido el sistema de adquisición, con capacidad tanto para medir con detalle las muy bajas resistividades de los cerámicos superconductores como resistencias de varios órdenes de magnitud mayores de otros materiales, permitió realizar medidas confiables en el caso de un material semiconductor como el óxido cúprico (CuO).

Si bien actualmente el instrumento permite abarcar un amplio campo de medidas dada la versatilidad del sistema es posible implementar, de ser necesario, accesorios externos en forma modular con el fin de ampliar aún más el rango de las mediciones.

