



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA
 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

RODRÍGUEZ SALAZAR CITLALI

TUTOR

DR. FRANCISCO MORALES LEAL



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. MEX., 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A Clau que siempre me apoya

Agradecimientos

Agradezco a la UNAM, por permitirme formarme como Física, en particular la Facultad de Ciencias y el Instituto de Investigaciones en Materiales, que me brindaron todas las herramientas necesarias para lograrlo.

Un agradecimiento de forma especial al Dr. Francisco Morales Leal, por apoyarme, tenerme una paciencia infinita y los consejos que me brindo a lo largo de esta tesis, sobre todo agradezco su conocimiento que compartió a cada paso.

Un gran agradecimiento a Clau que me apoya, me aconseja y me ayuda en cada paso de mi vida.

Agradezco con mucho cariño a Miguel que me estuvo presionando y alentando en todo este proceso, mostrándome que puedo lograr lo que me propongo si voy paso a paso, a Gaby que desde que la conocí me ha acompañado y apoyado en el laboratorio haciendo mas agradable terminar mis experimentos y a mis grandes amigos que me acompañaron en la carrera Lalo, Mario y Manu, por todos los momentos divertidos, las frustraciones y los logros que obtuvimos.

A los miembros de mi jurado: Dr. José Manuel Hernández Alcántara, Dra. Andrea Luisa Aburto Espina, M. en C. Luis Manuel León Rossano y Dr. Raúl Escamilla Guerrero por la disposición en la revisión de mi trabajo, al igual que sus comentarios ayudaron a enriquecer este trabajo.

Agradezco a Adriana Tejeda por su apoyo en la obtención de los difractogramas y a Ana Bobadilla por el suministro de nitrógeno líquido.

Resumen

En esta tesis se presenta un estudio de las características electrónicas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1 , mediante medidas de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck, al igual que la caracterización estructural del sistema.

Para la síntesis de las muestras se utilizó el método de reacción al estado sólido y fueron caracterizadas empleando difracción de rayos X, con el método de polvos. Para obtener los parámetros estructurales se realizó un refinamiento mediante el método de Rietveld. Las mediciones de resistividad se realizaron con el método de cuatro terminales y coeficiente Seebeck utilizó el método diferencial, ambas mediciones se realizaron en función de la temperatura, entre 80 y 290 K.

El análisis estructural muestra un aumento en los parámetros de celda, conforme se incrementa el contenido de Praseodimio. Las mediciones de resistividad muestran que con el aumento de concentración de Praseodimio la resistividad eléctrica en función de la temperatura cambia hasta mostrar la transición de un comportamiento tipo metálico a uno semiconductor. Los resultados de coeficiente Seebeck en función de la temperatura, mostraron que los portadores de carga mayoritarios son huecos, y que la concentración de Praseodimio ocasiona un cambio significativo en su comportamiento.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	5
2.1. Cristalografía	5
2.1.1. Caracterización estructural	6
2.1.2. Método de Rietveld	8
2.2. Propiedades de transporte electrónico	11
2.2.1. Resistividad eléctrica	12
2.2.2. Efectos termoelectricos	16
3. Método Experimental	23
3.1. Síntesis de las muestras.	23
3.1.1. Caracterización Estructural	25
3.2. Medición de Resistividad eléctrica	26
3.3. Medición de Coeficiente Seebeck	28
4. Resultados y Discusión	31
4.1. Caracterización estructural	31
4.2. Propiedades de Transporte	37
4.2.1. Resistividad eléctrica del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	37

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	v
4.2.2. Coeficiente Seebeck del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	45
5. Conclusiones	54
A. Difractogramas	65
B. Efecto del Oxígeno en Y123 y Pr123	69

Índice de figuras

2.1. Difracción de rayos X.	6
2.2. Esquema de Bandas simplificado a $T=0$ K, para el caso metálico y semiconductor.	11
2.3. Procesos de salto entre estados localizados con posición y energía . La probabilidad de salto está determinada por la distancia espacial (2) y la diferencia de energía entre los dos estados (1).	15
2.4. Termopar básico.	18
3.1. (a)Mortero de ágata y (b) Prensa, utilizados para la conformación de las muestras.	24
3.2. Elementos necesarios para la conformación de las muestras en forma de pastilla y montaje del polvo para realizar la difracción de rayos X.[1.Porta muestras con el polvo listo para hacer DRX, 2. Crisol de alta alúmina con la muestra lista para llevar al horno, 3.Elementos del Dado de base redonda para formar una pastilla.]	25
3.3. Horno utilizado para la oxigenación de las muestras [1.Horno tubular, 2. Tanque de Oxígeno conectado para que oxigene la muestra.]	26
3.4. Esquema de la muestra para la medición de resistividad. Los electrodos utilizados para aplicar la corriente eléctrica I son los de los extremos y los otros dos electrodos para medir la caída de potencial V generada por la corriente aplicada. Los parámetros a y b son los valores necesarios para obtener el área transversal, d es la distancia de separación entre las terminales para medir V	27

3.5. Porta-muestras de medición del poder termoeléctrico.(a) Fotografía del montaje experimental, (b) Esquema del montaje experimental.[1. Muestra, 2.Calefactores, 3. Cuarzo, 4.Diodo de Silicio, 5. Termopar Diferencial].	29
3.6. Gráfica del voltaje de la muestra vs el voltaje del termopar.	30
4.1. Difractogramas de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0	31
4.2. Difractograma de rayos-X de la muestra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica.	32
4.3. Estructura cristalina del Y123.	33
4.4. Difractograma de rayos-X de la muestra $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$).	34
4.5. Volumen y parámetros de celda de las muestras policristalinas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0	36
4.6. Corrimiento de picos del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ alrededor de $2\theta = 47.2$ grados, en el plano 113.	37
4.7. Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0 - 1$	38

4.8. Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x=0.0$ (a) y 0.2 (b). En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste lineal (línea roja).	39
4.9. Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x=0.4$ (a) y 0.6 (b). En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste (curva roja). Las gráficas interiores presentan el logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura para cada caso. En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste lineal (línea roja).	40
4.10. Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x=0.8$ (a) y 1.0 (b) En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste (curva roja). Las gráficas interiores presentan el logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura para cada caso. En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste lineal (línea roja).	42
4.11. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las muestras $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0 - 1$	45
4.12. Coeficiente Seebeck en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con (a) $x = 0.0$ y (b) 0.2	47
4.13. Coeficiente Seebeck en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con (a) $x = 0.4$ y (b) $x = 0.6$. La curva azul representa el ajuste asociado al comportamiento por SRV y la curva rosa al comportamiento tipo semiconductor. Las gráficas interiores presentan las curvas $S(T)$ con el ajuste (curva roja) de la suma de contribuciones tipo metálico y tipo semiconductor.	49

- 4.14. Coeficiente Seebeck en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con (a) $x = 0.8$ y (b)1. La curva azul representa el ajuste asociado al comportamiento por SRV y la curva rosa al comportamiento tipo semiconductor. Las gráficas interiores presentan las curvas $S(T)$ con el ajuste (curva roja) de la suma de contribuciones tipo metálico y tipo semiconductor. 50
- A.1. Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.2$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica. . 65
- A.2. Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.4$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$). 66
- A.3. Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.6$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$). 67

A.4. Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.8$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$). 68

B.1. Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para $YBaCu_3O_{7-\delta}$, con distintos tiempos de oxigenación. 70

B.2. Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para $PrBaCu_3O_{7-y}$, con distintos tiempos de oxigenación. 71

Capítulo 1

Introducción

La superconductividad es un fenómeno cuántico que ocurre a temperaturas bajas. La temperatura a la que inicia este fenómeno se le denomina temperatura crítica (T_c) o temperatura de transición al estado superconductor. Los superconductores tienen dos características fundamentales: la resistencia cero al flujo de corriente eléctrica [1] y diamagnetismo perfecto, esta segunda característica se conoce como "efecto Meissner" [2, 3].

La superconductividad es un fenómeno de mucho interés en el área de la física, pues es uno de los pocos fenómenos en donde hay una manifestación macroscópica del comportamiento cuántico de la materia [4].

Existen diversos superconductores ya sean elementos puros, aleaciones, orgánicos y cerámicos [5], que tienen diversas aplicaciones, la más destacada es poder conducir corrientes eléctricas sin pérdidas de energía. Esta propiedad permite diseñar y construir motores, generadores y transformadores más pequeños y ligeros, y la producción de campos magnéticos muy intensos, que ayuda a mejorar los equipos de resonancia magnética de los hospitales. En la actualidad se continúa la búsqueda de nuevos superconductores con temperaturas críticas cada vez más altas.

Entre 1986 y 1987 se tuvo uno de los avances científicos más interesantes en el área de la superconductividad, el descubrimiento de la superconductividad a temperaturas relativamente altas en los óxidos cerámicos $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [1], este último tiene su transición de metal a superconductor a los 92 K aproximadamente.

La difracción de rayos X, neutrones y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución han estudiado a fondo las estructuras de las cerámicas superconductoras, principalmente han detallado la estructura del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, demostrando que este consiste básicamente en tres perovskitas elementales apiladas en dirección al eje c , con deficiencia de oxígeno [6, 7]. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tiene una estructura cristalina ortorrómbica o tetragonal dependiendo del contenido de oxígeno.

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es un superconductor cerámico con una temperatura crítica $T_c \sim 92$ K, cabe mencionar que es el compuesto más estudiado, en donde se han realizado sustituciones del Itrio (Y) por algún otro elemento, principalmente tierras raras. Un aspecto interesante es que cuando se reemplaza al Y por elementos de las tierras raras las características superconductoras persisten, así como el tipo de estructura, dicho de otra manera, el sistema forma una solución sólida con las tierras raras. Sin embargo, hay excepciones, cuando se substituye el Y con Cerio (Ce) o Praseodimio (Pr) la cerámica ya no es superconductora, su comportamiento electrónico es de tipo semiconductor o aislante. Aparentemente la substitución de Y por Ce tiene un límite de solubilidad ya que cantidades mayores del 30 % de Ce producen la aparición de otras fases, a diferencia del caso de poner Pr que sí forma una solución sólida completa [1].

El origen de la superconductividad en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) se ha asociado a los planos de óxido de cobre que presenta su estructura [8, 9, 10].

Una característica importante en estos materiales es el contenido de oxígeno, se ha demostrado que la disminución del contenido de oxígeno disminuye la temperatura de transición al estado superconductor hasta que se pierde dicho estado llevando al material a tener características semiconductoras. Un efecto similar se observa en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ((Y,Pr)123), la T_c disminuye con el incremento de Pr y la superconductividad desaparece con una concentración de alrededor del 55 %.

La resistividad en función de la temperatura presenta modificaciones en su comportamiento dependiendo de la cantidad de Pr [11, 12], se ha observado un comportamiento metálico y semiconductor. En el comportamiento semiconductor se puede notar que a temperaturas bajas la conducción es por salto de rango variable.

Es importante señalar que también se debe considerar el contenido de oxígeno, ya que éste es fundamental para las propiedades de transporte electrónico [13, 14, 15]. El efecto de la deficiencia de oxígeno y la sustitución de Y por Pr también se refleja en las medidas del coeficiente Seebeck en función de la temperatura, que en general es positivo, infiriendo que los portadores de carga mayoritarios son huecos [11, 16].

El sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ha sido estudiado a lo largo de todos estos años, sin embargo gran parte de lo que se ha reportado se relaciona principalmente con sustituciones de Pr menores a una concentración del 55 % [17, 18], como se mencionó anteriormente es antes de que la superconductividad desaparezca. Otros artículos que también hablan sobre este tema, reportan el efecto de la presión sobre T_c , pero el contenido de Pr en esos casos es muy pequeño [19, 20].

Existen algunos otros que si estudian el sistema variando la concentración de Praseodimio de $x=0$ hasta 1, sin embargo lo reportado se concentra en describir las curvas de las propiedades eléctricas del sistema sin profundizar en el estado normal, sencillamente mostrando en que concentración de Pr la superconductividad se pierde [21, 22, 11, 23, 24].

Como ya se mencionó las características superconductoras ya se han estudiado extensamente, sin embargo, el estado normal ha sido poco estudiado. En particular la transición metal-semiconductor que aparece al variar el contenido de Pr.

En esta tesis se presenta la síntesis, la caracterización de la estructura cristalina y el estudio de las propiedades de transporte electrónico en función de la temperatura del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0.

Para analizar las propiedades de transporte electrónico, y en particular la transición metal-semiconductor, se realizaron medidas de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck. Estas dos propiedades reflejan el comportamiento electrónico de los materiales, en particular, el efecto Seebeck es muy sensible en este aspecto, ya que depende del cambio de la energía de los electrones que se encuentran al nivel de la energía de Fermi. Para el análisis de estas propiedades se emplean los modelos ya establecidos para metales y semiconductores.

Se espera que con el estudio que se presenta en esta tesis, se tenga un mayor entendimiento del sistema (Y,Pr)123 que permita una mejor comprensión de la transición metal-aislante que ocurre en este sistema.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Cristalografía

El estudio de la física del estado sólido creció de manera exponencial a principios del siglo XX con el descubrimiento de la difracción de rayos X producida por materiales cristalinos [25]. Con base en este descubrimiento se pudo describir la manera en que los átomos se ordenan para formar un sólido cristalino.

Un material cristalino se define con el concepto de red, que es un arreglo infinito de puntos en el espacio ordenados periódicamente. Si a cada punto de la red se asocia uno o mas átomos entonces se tiene un arreglo que puede emplearse para representar a un sólido cristalino real. Dentro de este arreglo periódico se puede definir un conjunto de átomos que se denomina celda unitaria, con la propiedad de que mediante translaciones puede reproducir la estructura cristalina. En 1845 Bravais demostró, basándose en argumentos de simetría, que en tres dimensiones existen únicamente 14 arreglos de redes, estos 14 tipos de redes se conocen como las redes de Bravais [25, 26].

En la realidad cualquier sólido cristalino presenta defectos resultado de la cinética de formación. Hay diferentes tipos de defectos estructurales en un sólido cristalino, que se clasifican en tres grupos: (1) defectos puntuales, (2) defectos de línea y (3) defectos superficie [27, 28].

Es importante señalar que la presencia de defectos modifica las propiedades físicas

de los materiales, por lo que se pueden producir defectos de una manera controlada con ese fin. Uno de los métodos más empleados para esto es la sustitución parcial o total de uno de los elementos que conforman el material.

Para determinar la estructura cristalina se puede emplear la difracción de electrones o de neutrones, sin embargo la técnica más utilizada, por accesible, es la difracción de rayos X por el método de polvos.

2.1.1. Caracterización estructural

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales, esto proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia [25]. La mayor parte de la información que poseemos de las estructuras cristalinas es gracias a la técnica de difracción de rayos X y difracción de neutrones [27].

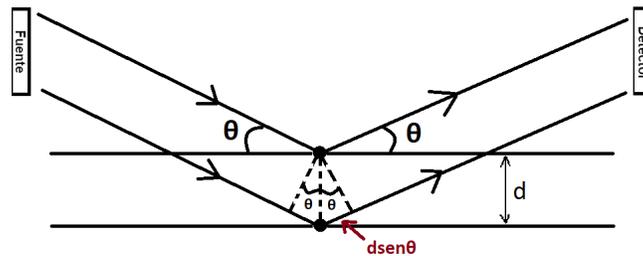


Figura 2.1: Difracción de rayos X.

El problema de la difracción de rayos X fue tratada por Bragg en 1912. La figura 2.1 es una representación esquemática de la difracción de rayos X propuesta por Bragg. El esquema muestra una fuente de rayos X que inciden sobre la superficie de un cristal, al chocar con los planos formados por los átomos los rayos son dispersados, en la figura se ilustran dos haces paralelos que inciden en dos planos contiguos separados por una distancia d . Los haces dispersados son detectados y forman un patrón de difracción. Este patrón resulta de la interferencia constructiva de los haces que llegan al detector con la misma fase. Esta situación ocurrirá si la diferencia de caminos ópticos recorridos por los frentes de onda de los rayos X corresponde a un número

entero de longitudes de onda, λ , de la radiación incidente. Es importante señalar que λ debe ser del orden de la separación entre átomos vecinos. Con base en la figura se puede ver que la diferencia de camino óptico de los dos haces paralelos reflejados con un ángulo θ respecto a la superficie se puede expresar como:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda. \quad (2.1)$$

Esta relación se conoce como la ley de Bragg [27]. En esta ecuación n es un número entero conocido como orden de difracción.

Se puede mencionar que en la práctica se utilizan longitudes de onda de los rayos X que van de 0.5 a 2.5 Å [29], siendo la más común la de los rayos X producidos por el Cu con una longitud de onda de 1.54059 Å. En esta tesis se utilizó la radiación de Co $K_{\alpha 1}$ con $\lambda = 1.78900$ Å, debido a que es la longitud de onda que utiliza el difractómetro.

Un patrón de difracción de rayos X consiste en una serie de "picos", con intensidades diferentes, que resultan de la suma coherente de los rayos X difractados por planos específicos en ángulos determinados de acuerdo con la ley de Bragg. Los picos se caracterizan e identifican mediante tres números; h , k y l , llamados índices de Miller. Matemáticamente, los índices de Miller describen un vector perpendicular al plano de reflexión en el sistema de coordenadas definido por la red cristalina.

La representación de los planos de reflexión y la visualización de la relación entre la orientación del cristal y el patrón de difracción es gracias a la transformada de Fourier de la red cristalina llamada red recíproca; la transformada de Fourier se utiliza para pasar desde el espacio directo (el espacio en donde están los átomos y las moléculas), al espacio recíproco, y viceversa. Las coordenadas de cada punto de la red recíproca se representa con los índices de Miller [30].

En los últimos años, la automatización informática ha reducido en gran medida la cantidad de trabajo necesario para el análisis de un patrón de difracción obtenido por rayos X. Actualmente gran parte del análisis de datos se realiza mediante software y programas que permiten comparar patrones de difracción ya reportados que se

encuentran en bases de datos como el ICDD (International Centre for Diffraction Data). El análisis estructural implica la determinación de los parámetros de la celda unitaria y el tipo de estructura cristalina [27, 28].

La difracción de rayos X por el método de polvos es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de la estructura cristalina de los sólidos. Los patrones de difracción se pueden analizar empleando el método de Rietveld. Adicionalmente, este método permite la identificación y cuantificación de la presencia de diferentes fases en el material [31].

2.1.2. Método de Rietveld

El análisis de Rietveld se basa en el hecho de que un patrón de difracción de rayos X es único para cada material cristalino. Por lo tanto, si existe una coincidencia entre el patrón del material en estudio y una muestra conocida, se puede asumir una estructura similar. La información más relevante que se obtiene utilizando el método de Rietveld es: la determinación de los parámetros de celda y las distancias interatómicas. Actualmente, también se puede obtener información de una mezcla física, cuyo patrón de difracción de polvos es la suma de los patrones de los materiales individuales. Por tanto, el patrón de difracción se puede utilizar para identificar las fases cristalinas de una mezcla. Si se conocen las estructuras cristalinas de las fases, la concentración de cada fase puede determinarse mediante análisis de Rietveld. En el método de Rietveld, se calcula un patrón de difracción teórico y se minimiza la diferencia entre los patrones teórico y observado [27].

Si se desean obtener resultados confiables en el análisis cuantitativo, se debe tener cuidado con la preparación de la muestra, para ello se recomienda minimizar los efectos de factores como la orientación preferencial, la textura y el tamaño de partícula. Además, al obtener el patrón de difracción se debe considerar el paso angular y el tiempo de detección del haz, adecuados para tener un patrón de difracción que permita una buena estadística al aplicar el método de Rietveld. El refinamiento por el método de Rietveld emplea la técnica de los mínimos cuadrados, con el cual se modifican los parámetros involucrados en el modelo hasta que la diferencia entre el

patrón de difracción teórico y el experimental es mínima. Esta diferencia se conoce como residuo, S_y , el cual se define como: [32]:

$$S_y = \sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2, \quad (2.2)$$

en donde W_i es el factor de peso y se define como $W_i = 1/y_{i(obs)}$, $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma, $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el paso i -ésimo. La suma se realiza sobre todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades calculadas $y_{i(calc)}$ son determinadas a partir de los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural.

El valor de S_y es una función que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 2.2 no es lineal.

Rietveld sugirió la medición cuidadosa de un patrón de difracción, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas, vibraciones térmicas, características de la muestra como tamaño de cristalito, textura y microdeformaciones. Las condiciones instrumentales como la centralización y monocromaticidad del haz y la absorción son importantes en la obtención de un buen patrón de difracción [33]. Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se puede calcular la intensidad de un pico, el factor de estructura y el modelado del fondo de un patrón de difracción [32]. El método de Rietveld no es más que un proceso de minimización, así que éste no modifica la información originalmente ingresada.

Para tener una estimación de la validez de un ajuste por método de Rietveld se tiene algunos criterios numéricos durante el refinamiento que indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto. Para estimar

la validez de un ajuste de Rietveld se consideran los siguientes criterios:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}, \quad (2.3)$$

en donde R_{wp} es el residuo del patrón pesado y muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld.

$$R_B = \left[\frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum (y_{k(obs)})^2} \right]^{1/2}, \quad (2.4)$$

donde R_B es el residuo del factor de Bragg, este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{wp} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte, este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro a tener en cuenta es el ajuste de “bondad” (χ^2). El ajuste de “bondad” se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_e}, \quad (2.5)$$

en donde, R_{wp} es el residuo del patrón pesado R_e es el residuo del valor esperado que refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos) y se define como:

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}, \quad (2.6)$$

donde N es el número de datos observados, P el número de parámetros a refinar, si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_e podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada

podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, R_e podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1. Los valores de χ^2 considerados aceptables son mayores que 1 y menores que 2.

Para reportar un refinamiento Rietveld de un patrón de difracción se incluye el experimental, el calculado y las posiciones de los picos de difracción del patrón de difracción empleado en la identificación de la fase. Es muy recomendable incluir la diferencia entre el patrón experimental y el calculado ya que esto da una idea gráfica de que tan bueno es el ajuste. Además de lo anterior, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como la microscopia de transmisión electrónica o difracción de neutrones [31].

2.2. Propiedades de transporte electrónico

Los materiales en estado sólido, dependiendo de sus características electrónicas, se pueden clasificar en metales, semiconductores y aislantes [1]. La figura 2.2, muestra un esquema simplificado a $T=0$ K, para metales y semiconductores. Para el caso metálico, se tiene que la banda de valencia se encuentra ocupada por electrones, mientras que la banda de conducción se encuentra parcialmente llena. La energía máxima que ocupan los electrones en la banda de conducción se conoce como nivel de energía de Fermi, E_F [25].

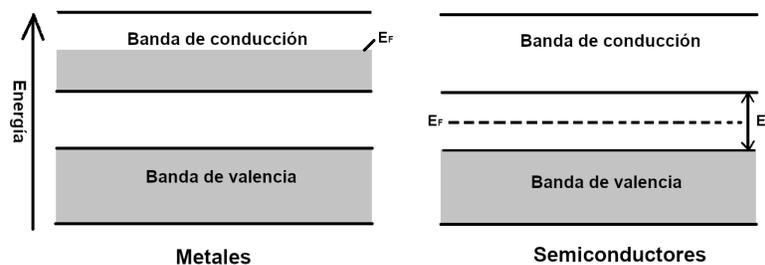


Figura 2.2: Esquema de Bandas simplificado a $T=0$ K, para el caso metálico y semiconductor.

En un semiconductor a temperatura cero, la banda de valencia está completamente ocupada por electrones y la banda de conducción está vacía. Estas bandas están

separadas por una brecha de energía prohibida E_g mayor que cero y menor de 3 ó 4 eV. Para que ocurra la conducción en semiconductores, primero es necesario promover electrones a través de la banda prohibida [1].

La energía de activación (E_a) es la energía que necesita un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, y así conseguir que exista conducción electrónica en un material, esta energía se puede conseguir por medio de la excitación térmica o luminosa. Las propiedades físicas de los semiconductores, en particular la resistividad eléctrica, se pueden modificar con la presencia de átomos de elementos distintos a la base, denominados impurezas [34].

2.2.1. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica de un material es una propiedad que representa la oposición al flujo de una corriente eléctrica, es decir los electrones encuentran cierta dificultad para desplazarse en el material, dicha oposición se origina debido a la dispersión de los electrones ocasionada por la interacción entre ellos mismos, con las vibraciones de la red y los defectos de la estructura.

La resistividad eléctrica está relacionada con el tiempo que transcurre entre interacciones, llamado tiempo libre medio o tiempo de relajación, τ , la probabilidad de que un electrón sufra una colisión por unidad de tiempo es de $1/\tau$, éste es independiente de la velocidad o posición del electrón [35], cabe mencionar que la resistividad eléctrica es una propiedad intrínseca y por lo tanto diferente para cada material. La densidad de corriente I por definición es:

$$I = -nev = \frac{ne^2\tau}{2m}E_0 = \sigma E_0, \quad (2.7)$$

en donde v es la velocidad de arrastre, n es el número de electrones por unidad de volumen, m es la masa del electrón, e es la carga del electrón. La conductividad eléctrica σ se define como:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.8)$$

Cabe mencionar que la resistividad eléctrica también se define como el inverso de la conductividad $\sigma = 1/\rho$, por lo tanto ρ también se puede definir como [25, 35, 36]:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}. \quad (2.9)$$

En general, la resistividad puede tener tantos términos como procesos de dispersión electrónica ocurran en el sólido.

Metales

Los metales son excelentes conductores eléctricos, por ejemplo la conductividad del cobre es $5.88 \times 10^5 (\Omega - \text{cm})^{-1}$ [25]. Como ya se mencionó, la resistividad eléctrica resulta de las diferentes interacciones de los electrones dentro del sólido, por lo tanto, se puede decir que hay diferentes tiempos libres medios, lo que implica que la resistividad se puede expresar como una suma de términos correspondientes a cada τ , como se propone en la regla de Matthiesen [1, 25] que se expresa como

$$\rho = \rho_{vib} + \rho_r, \quad (2.10)$$

en donde ρ_r es la resistividad residual que se asocia a los defectos de la muestra y es independiente de la temperatura [26, 37, 38]. El otro término representa las interacciones entre los electrones y las vibraciones de la red, ρ_{vib} , también llamada interacción electrón-fonón, esta interacción es dependiente de la temperatura. Cabe mencionar que en un metal el número de electrones que contribuyen a la conductividad es constante [1].

La ecuación que describe el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura en los metales se puede expresar como:

$$\rho = MT + \rho_r, \quad (2.11)$$

en donde ρ_r es la resistencia residual discutida anteriormente y M es una constante.

Semiconductores

La resistividad eléctrica en los semiconductores depende del tipo de portadores de carga (electrones y huecos) y se expresa como [25]:

$$\rho = \frac{1}{(ne\mu_e + pe\mu_h)}, \quad (2.12)$$

en dónde e es la carga del electrón, p y n son las concentraciones de electrones y huecos, μ_e y μ_h sus movilidades correspondientes. En un semiconductor intrínseco, por cada electrón que es promovido a la banda de conducción, queda un hueco en la banda de valencia [39], los huecos se consideran cargas positivas y se mueven cuando un electrón ocupa ese estado, generando un hueco en su posición anterior, lo que nos lleva a pensar que los huecos se mueven en dirección opuesta a los electrones[40]. La expresión de resistividad eléctrica para un semiconductor intrínseco es:

$$\rho(T) = \rho_s \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (2.13)$$

En los semiconductores extrínsecos se ha introducido un cierto número de impurezas que da lugar a un semiconductor con un tipo de portadores mayoritarios, dependiendo si las impurezas son donadoras o aceptoras.

Por lo tanto la resistividad eléctrica de semiconductor extrínseco es:

$$\rho(T) = \rho_s \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.14)$$

En donde E_a es la energía de activación.

Conducción por Salto de Rango Variable

Un sólido desordenado no posee un orden de largo alcance, éste desorden puede ser ocasionado por defectos estructurales o ser intrínseco como en un material amorfo. Un semiconductor en donde se incluyen impurezas se puede considerar como un sistema desordenado. El desorden produce estados localizados dentro de la brecha prohibida. A

bajas temperaturas la conducción es principalmente debida a electrones en los estados donadores (en el caso de electrones), ya que la energía térmica no es suficiente para excitar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción [41]. En esta condición, la conducción se produce con el movimiento de los electrones localizados en la banda prohibida mediante el proceso conocido como conductividad por salto, ya que los electrones van de estado en estado dentro de la banda prohibida hasta la banda de conducción.

La probabilidad de que un electrón, en un estado localizado, pueda ir, o saltar, a otro estado depende tanto de la posición de la impureza en el sólido así como el estado correspondiente en el esquema de bandas, por lo tanto, esta probabilidad depende de la distancia entre las impurezas y la diferencia de energía entre sus estados correspondientes. La conductividad eléctrica bajo estas condiciones se conoce como conducción por salto de rango variable (SRV) [42].

La figura 2.3 ilustra de manera simplificada los procesos de salto de un electrón entre estados, con distribuciones de probabilidad en el espacio y la energía. El esquema presenta dos casos igualmente probables; el caso (1) representa un salto con una diferencia de energía mayor pero una distancia menor, el caso (2) es lo contrario.

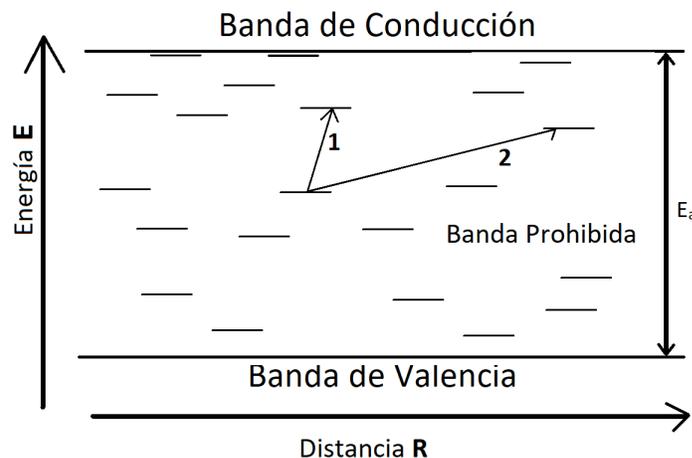


Figura 2.3: Procesos de salto entre estados localizados con posición y energía . La probabilidad de salto está determinada por la distancia espacial (2) y la diferencia de energía entre los dos estados (1).

Es importante señalar que a temperaturas altas hay suficientes fonones de energía

W^0 (diferencia de energía media entre estados adyacentes) disponibles para permitir que ocurran procesos de salto entre los vecinos más cercanos. A baja temperatura, no hay fonones disponibles con energía W^0 , por lo que, para que el electrón pueda pasar a otro estado energía tiene que hacerlo mediante el proceso de tunelaje [42].

Considerando lo anterior y que la diferencia de energía entre dos estados depende de la separación de las impurezas, además que la densidad de estados en la banda de impurezas es constante, se puede obtener la ley de Mott que expresa la conductividad eléctrica en función de la temperatura para el proceso de salto de rango variable:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-[T_0/T]^p), \quad (2.15)$$

con $T_0 = \frac{5/2}{9\pi\lambda^3 k_B N(E_F)}$ con λ la distancia entre estados localizados también llamada longitud de localización y $N(E_F)$ la densidad de estados. El exponente p depende de la dimensión del sistema y se define como $(\frac{1}{d+1})$, con d la dimensión, por ejemplo, para 3 dimensiones $p = 1/4$ [43, 44, 45, 46].

La resistividad para este proceso, en 3 dimensiones, se expresa como:

$$\rho = \rho_0 \exp([T_0/T]^{1/4}). \quad (2.16)$$

2.2.2. Efectos termoeléctricos

Los efectos termoeléctricos se conocen desde el siglo XIX y su fenomenología macroscópica fue entendida desde entonces, además se reconocieron sus posibles aplicaciones; generadores de energía eléctrica, sensores de temperatura, generadores de calor y refrigeradores.

Los fenómenos que determinan las propiedades termoeléctricas de un sólido se identifican mediante los coeficientes de Seebeck (S), Peltier (Π) y Thompson (τ). El dispositivo base para determinar estos coeficientes es el termopar. Un termopar consiste en la unión de dos materiales diferentes. Cada coeficiente se obtiene de un termopar sometido a condiciones diferentes. El coeficiente Seebeck se determina mediante la razón de un gradiente de temperatura, producido en los extremos del material y

el voltaje producido en dichos extremos. El coeficiente Peltier se obtiene considerando la diferencia de temperatura debida a un voltaje eléctrico aplicado. En cuanto al coeficiente de Thomson, es la constante de proporcionalidad entre el gradiente de calor y el gradiente de temperatura en un sólido.

Aunque el comportamiento de un circuito termoelectrico básico depende de los coeficientes de Seebeck, Peltier y Thomson [7], cada uno de estos fenómenos se obtienen de manera diferente [47] y suelen ser estudiados por separado. Thomson encontró que el coeficiente Peltier y el coeficiente Seebeck se relacionan como, $\pi = ST$, y el coeficiente de Thomson como $\tau = TdS/dT$. Estas relaciones ahora son llamadas relaciones de Thomson o Kelvin [48].

Dado que en esta tesis se analiza solamente el efecto Seebeck de los materiales en estudio, únicamente se presenta una descripción detallada de este efecto.

Efecto Seebeck

Thomas J. Seebeck en 1822-1823 describió un fenómeno al que llamo "La polarización magnética de metales y minerales producidos por una diferencia de temperatura" [49, 50]. Su experimento consistió en formar un circuito cerrado uniendo dos alambres de dos metales diferentes, después colocó una brújula en medio, al calentar una de las uniones observó que la aguja de la brújula se movía, lo que implicaba que había un campo magnético y por la tanto una corriente eléctrica [47, 50, 51].

La figura 2.4 ilustra un termopar básico, en donde se observa la unión de dos conductores diferentes, a y b , por medio de las uniones W y X .

El efecto Seebeck ocurre al calentar la unión W y manteniendo la unión X a temperatura ambiente, entonces los electrones que están presentes en W incrementan su energía respecto a los electrones que se encuentran en X , creando una situación de desequilibrio, así los electrones que se encuentran en W fluirán a X disminuyendo su energía. De esta manera, la transmisión de calor está acompañada por una acumulación de cargas negativas en X , a partir de la cual se crea una diferencia de potencial (V) entre los dos segmentos b [51]. En condiciones de circuito abierto, el coeficiente de Seebeck o termopotencia se define como [48]:

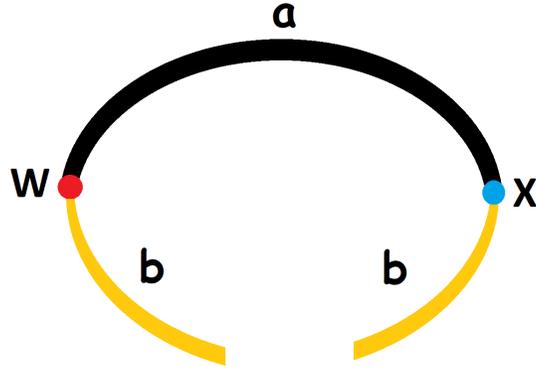


Figura 2.4: Termopar básico.

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT}. \quad (2.17)$$

Coefficiente Seebeck en Metales

Como ya se mencionó, en un metal la banda de conducción contiene electrones que obedecen al principio de exclusión de Pauli. En el modelo de Sommerfeld se toma en cuenta este principio para un gas de electrones libres [52]. Un resultado novedoso del modelo de Sommerfeld es que el calor específico depende linealmente de la temperatura:

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} k_B \left(\frac{k_B T n}{E_F} \right). \quad (2.18)$$

Si el sistema se encuentra a una temperatura dada, la fracción de electrones de conducción que transportan calor se encuentran en una franja de energía $k_B T$ alrededor de E_F [52]. El calor por electrón es aproximadamente $c_{el} T$ [53], dónde c_{el} es el calor específico electrónico entre el numero de electrones, n . Por lo tanto, el calor específico de un metal se puede expresar en términos de la densidad de estados electrónicos a la energía de Fermi, $N(E_F)$, como:

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} k_B \left(\frac{k_B T N(E_F)}{n} \right) \approx \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) k_B. \quad (2.19)$$

El coeficiente Seebeck es una propiedad intrínseca del material, y se puede relacio-

nar con el calor específico electrónico mediante $S \approx c_{el}/e$, por lo tanto, la expresión del coeficiente Seebeck para metales es [53, 54]:

$$S = \left(\frac{k_B}{e}\right) \left(\frac{k_B T}{E_F}\right). \quad (2.20)$$

La expresión anterior se conoce como la termopotencia de difusión. Se observa que S , en un metal, aumenta con la temperatura y su magnitud es pequeña, por ejemplo, la termopotencia del oro es $S(273\text{ K}) = 1.9226\ \mu\text{V/K}$ [7]. Experimentalmente se observa que $S(T)$ tiene un máximo a temperaturas bajas, este comportamiento se asocia con una interacción electrón-fonón conocida como arrastre de fonones. Tomando en cuenta este comportamiento se puede escribir como [55]:

$$S = aT + \frac{b}{T}. \quad (2.21)$$

En donde el primer término es asociado a la termopotencia de difusión y el segundo término de $S(T)$ corresponde al arrastre del fonones, que como se puede ver va como el inverso de la temperatura. Este tema se abordará mas adelante.

Coefficiente Seebeck en Semiconductores

En el caso de semiconductores se debe considerar que sus características electrónicas son diferentes a la de un metal. Se debe tomar en cuenta que la brecha prohibida, E_g , juega un papel importante, los electrones excitados a la banda de conducción tienen una energía del orden de $E - \mu$ (μ es el potencial químico y su valor es cercano a E_F). Además, el número de electrones en la banda de conducción es mucho menor que en un metal y es dependiente de la temperatura en forma exponencial, $N \propto \exp(-E_g/k_B T)$.

Se sabe que la termopotencia se puede expresar en términos de la conductividad eléctrica o se puede utilizar el calor que transportan los electrones. Para un semiconductor tipo n en el que se puede definir un camino libre medio, el coeficiente Seebeck

se puede expresar como [56]:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_c - E_F}{k_B T} + \frac{5}{2} + r \right), \quad (2.22)$$

donde $r = \frac{d(\ln\tau)}{d(\ln E)}$ y τ es el tiempo libre medio y E_c es la energía mínima en la banda de conducción. Si se considera una discontinuidad en la conductividad eléctrica en términos de la energía y que ocurre a E_c , S es de la forma:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_c - E_F}{k_B T} + A \right), \quad (2.23)$$

donde A es una constante que depende de la naturaleza del tipo de dispersión que sufren los portadores de carga, mientras que $Ak_B T$ es la energía promedio de los electrones, medida con respecto a E_c . Si la corriente está formada por huecos, el signo de S se invierte y $E_c - E_F$ cambia por $E_F - E_v$, con E_v , la energía máxima en la banda de valencia. Si $E_c - E_F$ varía con T , de acuerdo con la siguiente relación:

$$E_c - E_F = E_0 - \gamma T$$

el coeficiente Seebeck queda como:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_0}{k_B T} - \frac{\gamma}{k_B} + A \right). \quad (2.24)$$

Arrastre de Fonones

Cuando en un material se produce un gradiente de temperatura el calor fluye desde el lado de mayor temperatura al de menor temperatura, los encargados de transmitir el calor son los electrones y las vibraciones de la red. Además hay una interacción entre electrones y los fonones. Como ya se mencionó la interacción electrón-fonón está relacionada con la resistencia eléctrica, los electrones toman trayectorias diferentes a la corriente que se forma. A temperaturas bajas esta interacción es tal que los electrones seguirán el flujo que llevan los fonones. Este proceso se conoce como arrastre de fonones y se refleja en el comportamiento de $S(T)$, la curva muestra un incremento

al disminuir la temperatura produciéndose un máximo [52, 57]. La dependencia en temperatura del coeficiente Seebeck, producido por el arrastre de fonones, va como

$$S \propto \frac{1}{T}.$$

El arrastre por fonones se observa tanto en metales como en semiconductores. Como ejemplos típicos se puede mencionar el caso del oro y del germanio, en ambos el efecto inicia a temperaturas menores de 100 K, alcanzan el valor máximo de $S(T)$ alrededor de 25 K y 15 K respectivamente [52].

Salto de rango Variable (SRV)

Como se discutió en la sección 2.2 los semiconductores con estados electrónicos dentro de la brecha prohibida pueden presentar que el transporte de carga se realice por salto de rango variable. Este mecanismo de transporte también se refleja en el coeficiente Seebeck.

En la década de 1970 Mott, Zvyagin y Overhof, encontraron teóricamente que a temperaturas bajas S depende de la raíz cuadrada de la temperatura de la siguiente manera [58, 59, 56]:

$$S = \left[\frac{k_B^2}{2e} (T_0)^{1/2} \right] T^{1/2}, \quad (2.25)$$

con $T_0 = \frac{5/2}{9\pi\lambda^3 k_B N(E_F)}$, en donde λ es la longitud de localización y $N(E_F)$ la densidad de estados. Al igual que en resistividad, el exponente de la temperatura en SRV varía dependiendo de las dimensiones, la ecuación 2.25, es para el caso de 3 dimensiones, para 2 dimensiones el exponente se expresa como 1/3 [53]. Cabe mencionar que el rango de temperatura en donde se observa SRV en resistividad debe ser similar al rango en donde se observe SRV en $S(T)$.

Desde el punto de vista teórico, se ha mostrado que el proceso de SRV se puede presentar a temperaturas altas. en este caso la dependencia en temperatura del coeficiente Seebeck es [60]:

$$S = cT^{-1/4}, \quad (2.26)$$

con c una constante. En el rango de temperatura en donde ya se encuentra Salto Variable la ecuación 2.26 indica que $S(T)$ aumenta lentamente al disminuir la temperatura, este hecho no es del todo claro experimentalmente debido a que el aumento de S en temperaturas altas está asociado al comportamiento semiconductor, a temperaturas mas bajas comienza a observarse el caso de la ecuación 2.25 [60].

Capítulo 3

Método Experimental

3.1. Síntesis de las muestras.

Para obtener las muestras policristalinas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , se utilizó el método convencional de reacción al estado sólido el cuál consiste en la mezcla de los óxidos y su reacción mediante un tratamiento térmico.

Para la síntesis de las muestras se usó los siguientes reactivos de alta pureza Y_2O_3 (99.99 %), Pr_6O_{11} (99.99 %), CuO y $BaCO_3$ (99.999 %).

Se realizó un calculo estequiométrico de las cantidades necesarias de cada oxido para formar el material. Posteriormente se mezclaron y molieron los polvos usando un mortero de ágata, hasta obtener polvos finos y una mezcla homogénea. Se colocaron en un crisol de alta alúmina y fueron horneados a una temperatura de $950^\circ C$, temperatura aproximada en donde ocurre la reacción de estos elementos para obtener el compuesto de interés.

Los polvos se mantienen a esa temperatura por 12 horas. Cabe mencionar que para tener la temperatura estable por largos periodos tiempo, el horno debe estar calibrado y no subir la temperatura abruptamente. Para ello se programó que la temperatura se incremente lentamente (en una hora) hasta $300^\circ C$, la temperatura se mantiene por 30 minutos. Después se incrementa hasta $950^\circ C$ tomando un tiempo de 1 hora. La temperatura se mantiene ahí por 720 minutos aproximadamente. El

enfriamiento se realiza con la inercia térmica del horno. Finalmente los polvos de los compuestos sintetizados se conformaron como una pastilla usando una prensa y un dado de base redonda, aplicando una presión de alrededor de 5 Toneladas, en la figura 3.1 se muestra el mortero y la prensa empleadas. Posteriormente la pastilla es introducida al horno se somete a 950°C durante 12 horas con el objetivo de sinterizar la muestra.



Figura 3.1: (a)Mortero de ágata y (b) Prensa, utilizados para la conformación de las muestras.

Después de someter la pastilla al proceso térmico descrito se toma un trozo de la muestra y se pulveriza para realizar la difracción de rayos X (DRX), lo cual permite verificar la presencia de la fase correspondiente al compuesto. El proceso de moliendas y sinterizados se repite hasta obtener la fase de interés cercana al 100%. En la figura 3.2 se ilustran los elementos empleados en la conformación de la pastilla y el porta-muestras que se empleó para realizar la DRX.

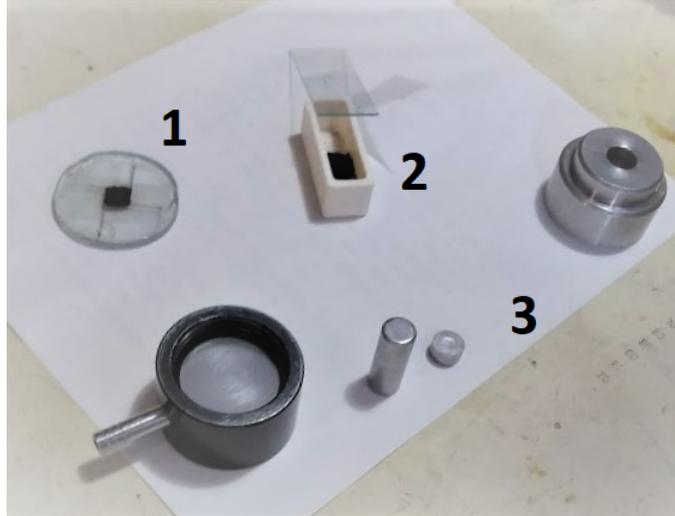


Figura 3.2: Elementos necesarios para la conformación de las muestras en forma de pastilla y montaje del polvo para realizar la difracción de rayos X.[1.Porta muestras con el polvo listo para hacer DRX, 2. Crisol de alta alúmina con la muestra lista para llevar al horno, 3.Elementos del Dado de base redonda para formar una pastilla.]

Finalmente cuando se tiene la fase deseada, la muestra es expuesta a un periodo de oxigenación, el cuál consiste en colocar la muestra en un horno tubular a una temperatura de 550°C en un flujo de oxígeno que se introduce en el tubo de cuarzo que contiene la muestra. El tiempo aproximado al que se somete la muestra a este proceso es de 12 horas, a partir de que el horno se estabiliza. La figura 3.3 muestra una fotografía del horno. El objetivo de este proceso es que el contenido de oxígeno en la muestra sea cercano al óptimo ya que este tipo de cerámicas generalmente presentan vacancias de oxígeno aun después del sinterizado.

3.1.1. Caracterización Estructural

La identificación de la fase se realizó por difracción de rayos X por el método de polvos, se usó un difractómetro Siemens modelo D-5000, con radiación monocromática de Cobalto $\text{Co} - \text{K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.788\text{\AA}$). Para obtener un buen patrón de difracción se realizaron las siguientes consideraciones, en la muestra se debe tener unos polvos bastante finos, en el difractómetro el tamaño de paso que se usó fue de 0.02, el tiempo que tardo midiendo en cada ángulo fue de 0.12 segundos, de 10 a 100 grados. Una



Figura 3.3: Horno utilizado para la oxigenación de las muestras [1.Horno tubular, 2. Tanque de Oxígeno conectado para que oxigene la muestra.]

vez que se obtiene el patrón de difracción, con ayuda del programa Match!, se pueden identificar las fases presentes en el difractograma. Para tener la información relevante de la estructura cristalográfica de la muestra, se realiza el análisis del patrón de difracción mediante el método de Rietveld, Para este análisis se empleo el programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [61]. Este programa permite considerar mas de una fase en el análisis de tal forma que se pueden determinar sus concentraciones.

3.2. Medición de Resistividad eléctrica

Para obtener la resistividad eléctrica, se utilizó la técnica de cuatro terminales o método de Kelvin. Esta técnica consiste en la medición de la resistencia eléctrica utilizando dos pares de electrodos, dos para la detección de voltaje y dos para suministrar la corriente eléctrica. Al usar cuatro terminales en lugar de dos, eliminamos las caídas de voltaje parásitas por aumentos de la resistencia eléctrica de los contactos. Esta es una ventaja para la medición precisa de valores de baja resistencia [62].

Se deben colocar los cuatro electrodos sobre la muestra, para ello se emplearon cuatro alambres de cobre Cu, estos son pegados con pintura de plata (Ag) (High Purity Silver Paint-SPI Supplies). Los dos electrodos colocados en el extremo (área transversal) de la muestra se usan para aplicar una corriente eléctrica (I) constante

mediante una fuente LakeShore modelo 120, las otras dos terminales son colocadas entre las terminales de corriente, son las que nos permiten medir la caída de potencial (V) generada por la corriente aplicada, utilizando un nanovolmetro Agilent modelo 34420A. La figura 3.4 muestra un esquema que ilustra el montaje de los electrodos al igual que los parámetros necesarios para calcular la resistividad eléctrica.

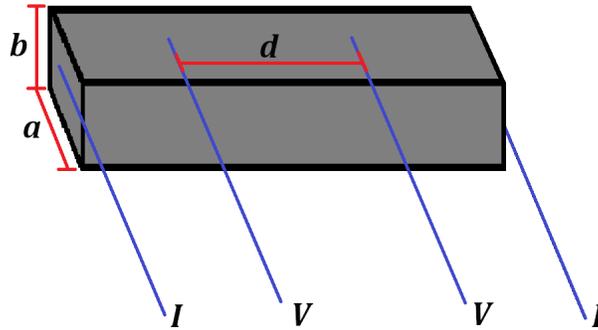


Figura 3.4: Esquema de la muestra para la medición de resistividad. Los electrodos utilizados para aplicar la corriente eléctrica I son los de los extremos y los otros dos electrodos para medir la caída de potencial V generada por la corriente aplicada. Los parámetros a y b son los valores necesarios para obtener el área transversal, d es la distancia de separación entre las terminales para medir V .

Para determinar el valor de la resistividad fue necesario cortar las muestras en forma de prismas rectangulares con dimensiones de aproximadamente $(4 \times 0.5 \times 1)$ mm³. La resistividad se obtiene al multiplicar la resistencia por el factor de forma: $\frac{a \times b}{d}$, en donde a y b son los valores necesarios para obtener el área transversal, d es la distancia de separación entre las terminales para medir V .

La resistividad eléctrica en función de la temperatura de la muestra se obtiene colocando esta en una placa de cobre (porta-muestras) que es introducida en una cámara que se encuentra en vacío obtenido con una bomba mecánica. El vacío al que se encuentra la cámara es aproximadamente de 6×10^{-2} mbar. La cámara está dentro de un Dewar que contiene nitrógeno líquido ($T = 77.35$ K). Para hacer variar la temperatura un tubo pegado al porta-muestras, en su extremo, se va introduciendo poco a poco dentro de la cámara. El aparato para medir la temperatura es un controlador Lakeshore modelo 330. El sensor de temperatura que se emplea es un diodo de Si que

se encuentra en la placa de cobre cercano a la muestra. La temperatura se reporta en grados Kelvin. La información de la resistividad y la temperatura se adquiere con una computadora empleando un programa elaborado con LabView. El rango de temperatura en el que se determina la resistividad eléctrica es entre temperatura ambiente y 80 K aproximadamente.

3.3. Medición de Coeficiente Seebeck

Para medir el poder termoeléctrico se utilizó el método diferencial [63] para esto se necesita otro material como referencia, en este caso se utilizó oro. La muestra se pone entre dos láminas de cuarzo con los alambres de oro pegados en los extremos de la muestra. Dos calefactores planos colocados sobre las láminas de cuarzo que generan un gradiente de temperatura éste se alterna lentamente con los calefactores. El gradiente de temperatura se mide con un termopar diferencial de cromel-oro (0.07 % Fe)-cromel, mientras que la temperatura del sistema se determina con un diodo de silicio. Al mismo tiempo se mide la diferencia de potencial en la muestra.

Tanto la muestra como el termopar diferencial así como los alambres de oro son pegados sobre las placas de cuarzo con pintura de plata (High Purity Silver Paint-SPI Supplies). El montaje de la muestra se ilustra en la figura 3.5, también se observa la disposición de los calefactores y del termopar diferencial.

La determinación del poder termoeléctrico se obtiene con la razón entre el termo voltaje, ΔV_t , desarrollado en los extremos de la muestra, producidos por los calefactores, con el voltaje detectado por termopar diferencial, ΔV_{tp} . En el experimento se miden estas dos cantidades y se grafica ΔV_t vs ΔV_{tp} mientras cada uno de los calefactores suministra calor. De estos datos se hace un ajuste lineal por mínimos cuadrados de donde se utiliza la pendiente para determinar el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra. La pendiente obtenida se expresa como:

$$m = \frac{S_{muestra} - S_{oro}}{S_{cromel} - S_{Au(Fe)}}, \quad (3.1)$$

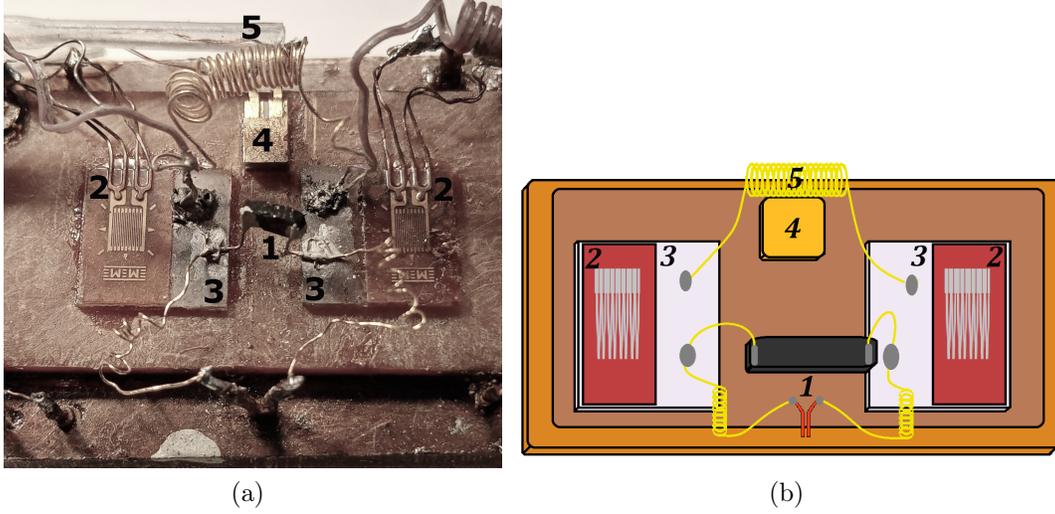


Figura 3.5: Porta-muestras de medición del poder termoeléctrico.(a) Fotografía del montaje experimental, (b) Esquema del montaje experimental.[1. Muestra, 2.Calefactores, 3. Cuarzo, 4.Diodo de Silicio, 5. Termopar Diferencial].

despejando $S_{muestra}$,

$$S_{muestra} = \frac{\Delta V_t}{\Delta V_{tp}} (S_{cromel} - S_{Au(Fe)}) + S_{oro}. \quad (3.2)$$

La termopotencia del termopar diferencial y la del oro son datos conocidos, por lo tanto, la determinación de $S_{muestra}$ solo depende de que $m = \frac{\Delta V_t}{\Delta V_{tp}}$. En la figura 3.6 se presenta una gráfica de ΔV_t en función de ΔV_{tp} , la línea recta es el ajuste por mínimos cuadrados de los datos, su pendiente es la que se emplea para determinar $S_{muestra}$.

Los datos que se grafican en la figura 3.6 consisten en 88 puntos que se recopilan en 40 segundos aproximadamente. El gradiente de temperatura que se genera en la muestra se mantiene entre 1 y 2 K.

Para conocer la dependencia en temperatura de S se debe cambiar la temperatura en el porta-muestras, para lo cual, el sistema se introduce en una cámara en vacío de 0.005 mbar. La cámara se encuentra en un dewar con nitrógeno líquido. Inicialmente el sistema se enfría hasta aproximadamente 80 K y se deja que el nitrógeno se evapore naturalmente aumentando la temperatura del sistema hasta llegar a temperatura ambiente. Este proceso permite que la temperatura cambie muy lentamente, en promedio

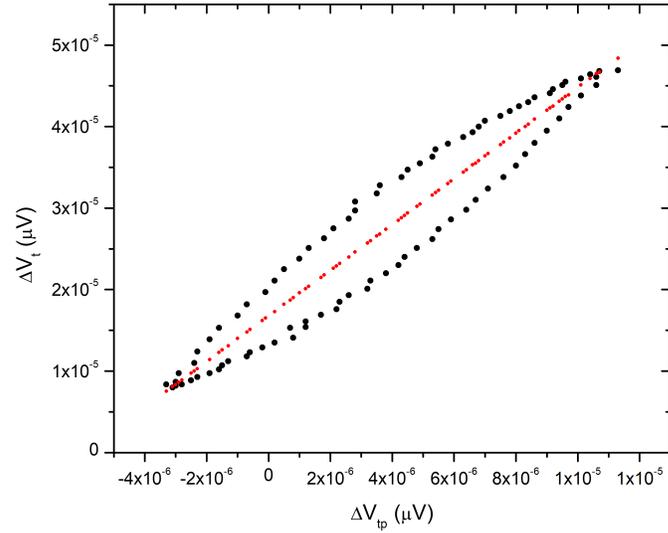


Figura 3.6: Gráfica del voltaje de la muestra vs el voltaje del termopar.

el cambio es de 0.12 K/min. Este cambio permite considerar que la medida se hace casi isotérmicamente. La temperatura que se asocia a cada valor de S determinada, se evalúa como $(T_1 + T_2)/2$, en donde T_1 es la temperatura que tiene el sistema al iniciar la medida de ΔV_t en función de ΔV_{tp} y T_2 la temperatura al finalizar la medida.

El voltaje producido en el termopar diferencial se mide con un multímetro HewlettPackard 3478A y el voltaje de la muestra es medido con un nanovolmetro Keithley 2182.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Caracterización estructural

Todas las muestras sintetizadas se sometieron a la difracción de rayos X en polvos. Los difractogramas obtenidos del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , se presentan en la figura 4.1.

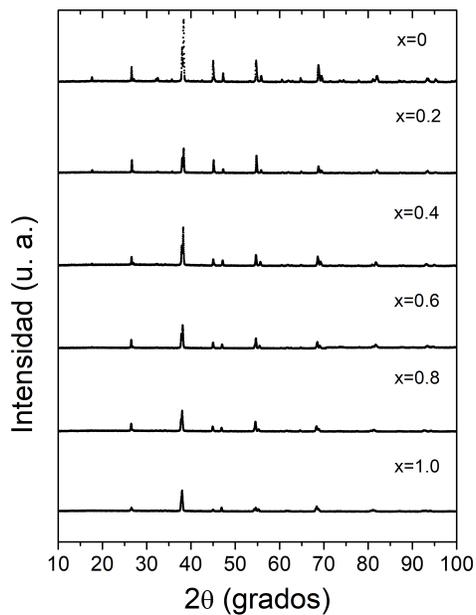


Figura 4.1: Difractogramas de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 .

En la figura 4.2 se presenta el difractograma de la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123). El patrón experimental está representado con puntos, el patrón calculado con el método de Rietveld es la línea continua, (roja). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos (ICDD) que utiliza Match!3, el número de identificación es [96-152-6964] [64]. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se presenta en la parte mas baja de la gráfica con una línea continua (azul). Como se puede observar, hay una gran coincidencia entre los datos experimentales y el patrón calculado, esto indica que no hay fases secundarias en el límite de resolución del difractómetro. También se incluyen los índices de Miller de cada plano de reflexión que producen los picos de difracción.

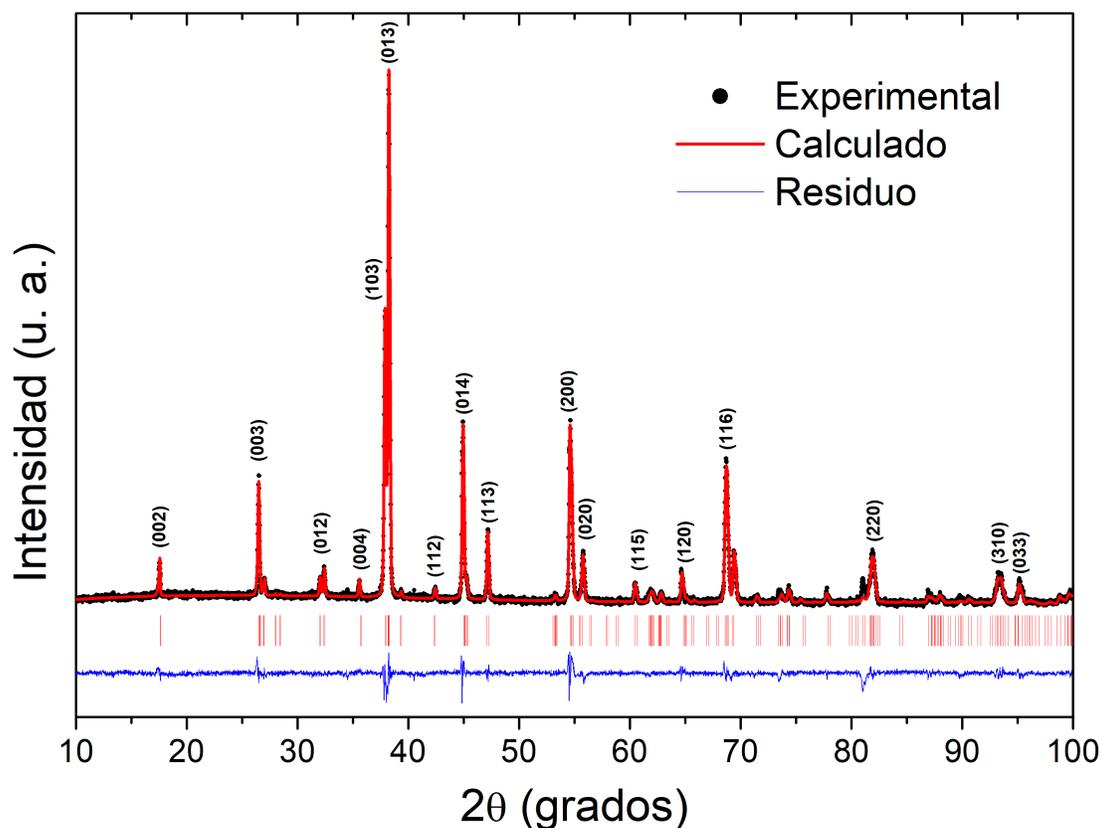


Figura 4.2: Difractograma de rayos-X de la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica.

En la figura 4.3 se muestra la estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ésta es ortorrómbica con una relación entre parámetros de la celda; $a \approx b \approx c/3$ y la simetría es descrita por el grupo espacial Pmmm. La celda contiene dos estructuras formadas por átomos de Cu y O llamadas planos de CuO. En los planos de CuO existe una pequeña distorsión que destruye la bidimensionalidad. Estos planos se consideran responsables de las propiedades superconductoras de estos sistemas. Estos planos también le confieren una gran anisotropía a las propiedades electrónicas en el estado normal y superconductor. Otra estructura formada por átomos de Cu y O es la llamada cadena de CuO que también, actúa como fuente de carga para los planos de CuO [9].

La razón del comportamiento superconductor en Y123 parece ser debido a los átomos de Cu, sus estados de oxidación y la forma en que se unen con O para formar la estructura compleja que se muestra en la figura 4.3.

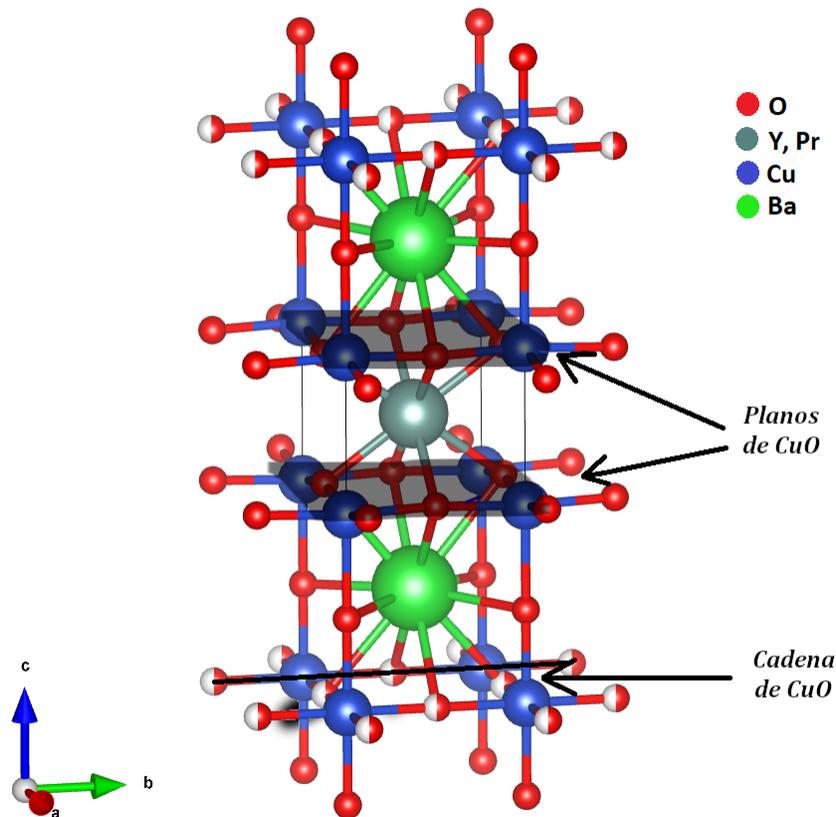


Figura 4.3: Estructura cristalina del Y123.

En los difractogramas de las muestras que se impurificaron con Praseodimio se observó una fase minoritaria identificada como BaCuO_2 [65], la observación de esta fase ya se ha reportado [15, 65, 66, 67, 68]. La figura 4.4 muestra el difractograma del $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Pr123), en esta muestra también se observa una segunda fase minoritaria BaCuO_2 en un 3.7%. Cabe señalar que en las muestras con Pr es difícil eliminar la impureza mencionada [15, 66].

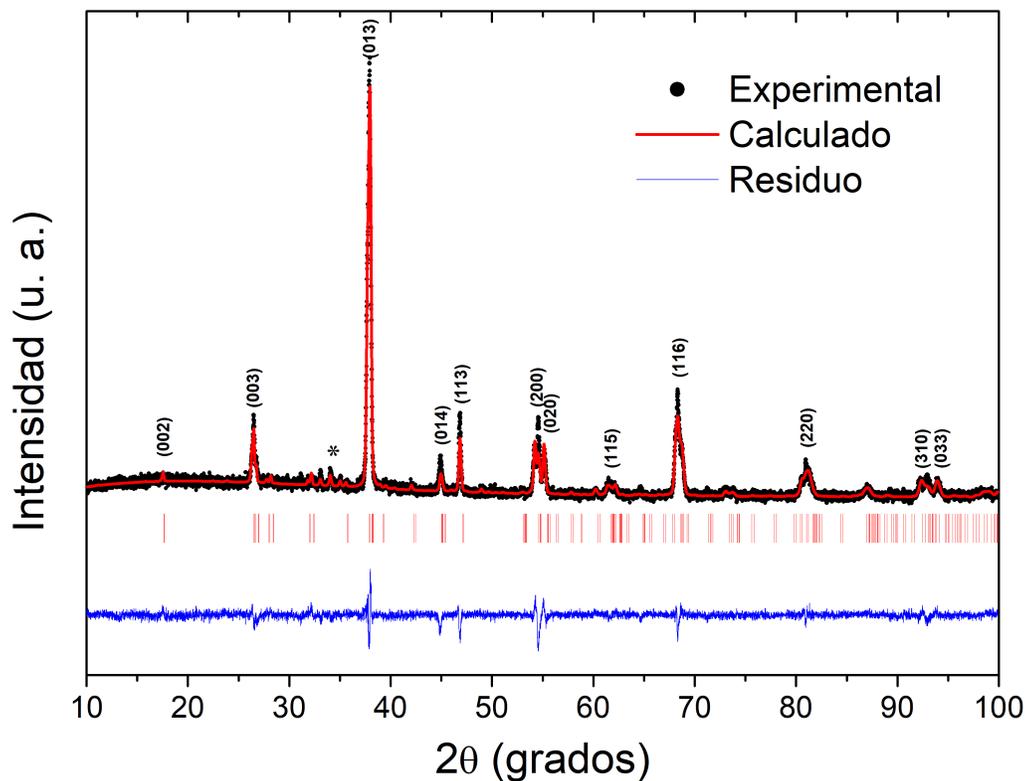


Figura 4.4: Difractograma de rayos-X de la muestra $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria (BaCuO_2).

Los difractogramas de las muestras con contenido parcial de Praseodimio se colocaron en el Apéndice con el fin de hacer la lectura mas fluida, ya que la descripción de estos difractogramas, figuras A.1-A.4, es similar a las presentadas en esta sección.

En la tabla 4.1 se presentan los parámetros de celda y los valores de los parámetros de bondad del ajuste obtenidos mediante el análisis por Rietveld de cada una de las muestras sintetizadas. Los valores de los parámetros de celda tienen similitud con los parámetros reportados [22, 23, 66, 69].

Tabla 4.1: Parámetros y volumen de celda de las muestras policristalinas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 . Al igual que el porcentaje de $BaCuO_2$ y sus respectivas χ^2 y R_{wp} . Los paréntesis indican la incertidumbre asociada.

Parámetros de celda	x=0	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1
a [Å]	3.8877(1)	3.8956(3)	3.9030(2)	3.9054(3)	3.9201(2)	3.9264(2)
b [Å]	3.8245(1)	3.8279(2)	3.8386(1)	3.8468(3)	3.8608(2)	3.8669(2)
c [Å]	11.6997(3)	11.6801(7)	11.7038(8)	11.711(1)	11.7174(4)	11.7051(8)
V [Å ³]	174.2070(5)	174.171(1)	175.2872(9)	175.939(2)	177.3393(7)	177.717(1)
χ^2	1.51967	1.1342	1.6046	1.3250	1.2874	1.2744
R_{wp}	6.6458	12.0986	8.2754	11.6028	7.8939	7.9637
BaCuO ₂ %	—	—	3.6(2)	0.8(2)	3.9(1)	3.7(2)

Si se compara el volumen de la celda para el caso del Y123 con el volumen de la celda del Pr123, se observa que el segundo es mayor (ver la Tabla 4.1), notando que poseen el mismo tipo de estructura, pero con tamaños de los parámetros de celda distintos.

La figura 4.5 presenta de manera gráfica los parámetros de red y el volumen en función del contenido nominal de praseodimio, en donde se observa que al aumentar el contenido de Pr los parámetros a y b se incrementan, en el caso del parámetro c se observa la misma tendencia, sin embargo dos puntos se salen de esta, sin embargo el volumen presenta una tendencia a aumentar en función del contenido nominal de praseodimio.

Existe una relación entre el contenido de praseodimio y los parámetros de red, tal como era esperado debido a la diferencia de tamaño del átomo de Y y Pr (El radio iónico del Praseodimio es 1.09 \AA y el del Itrio es 0.93 \AA). Cabe mencionar que las incertidumbres asociadas no se aprecian en la figura 4.5 debido a que son muy pequeñas comparadas con el tamaño de los símbolos empleados.

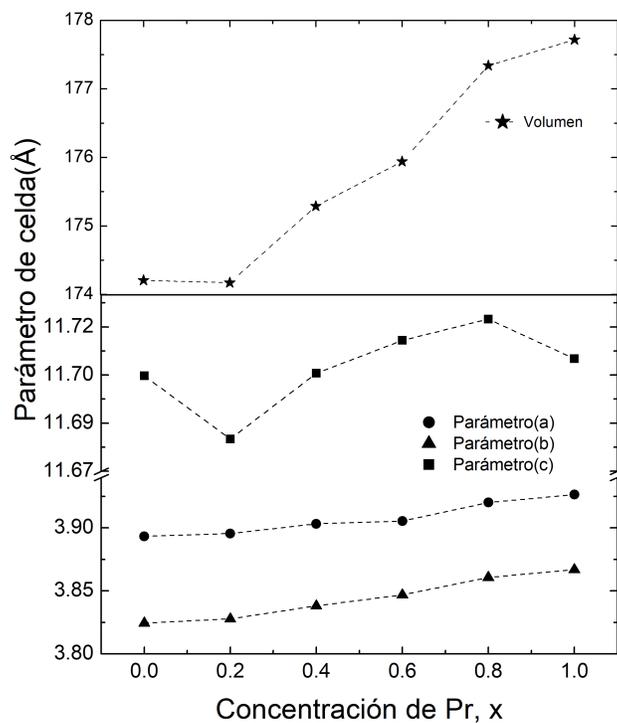


Figura 4.5: Volumen y parámetros de celda de las muestras policristalinas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 .

En la figura 4.6, se presenta una ampliación de los difractogramas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ alrededor de $2\theta = 47$ grados que corresponde al plano (113). Se observa un corrimiento de los picos hacia ángulos menores dependiente del contenido de praseodimio, este comportamiento es característico de la sustitución de un átomo pequeño por uno más grande, también es indicativo de la incorporación del Pr en la celda.

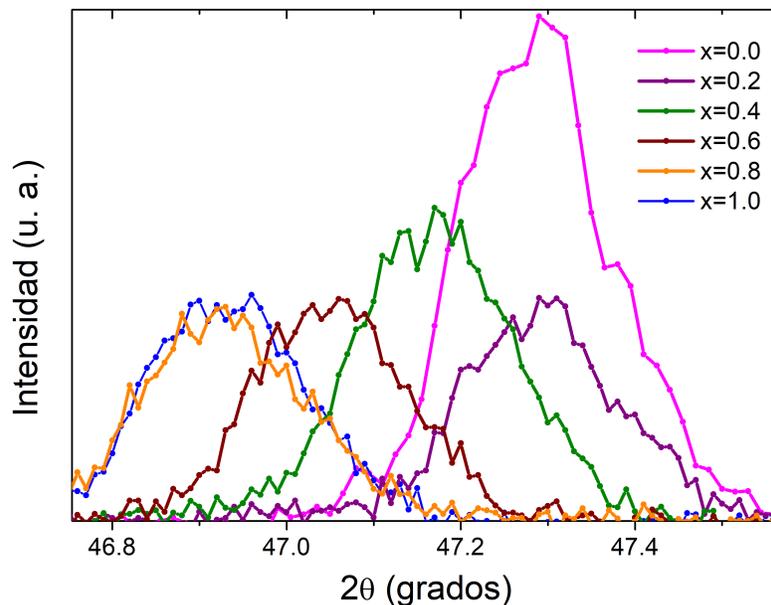


Figura 4.6: Corrimiento de picos del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ alrededor de $2\theta = 47.2$ grados, en el plano 113.

4.2. Propiedades de Transporte

4.2.1. Resistividad eléctrica del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Los resultados de las mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura, correspondiente al sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $x = 0 - 1$, son mostrados en la figura 4.7. La figura 4.7(a) presenta los casos $x=0.0$ y $x=0.2$, en el estado normal tienen una derivada ($\frac{d\rho}{dT}$) positiva que por definición diremos que su comportamiento es tipo metálico. Al aumentar el contenido de Pr el comportamiento en $\rho(T)$ comienza a cambiar, con $x=0.4$ $\rho(T)$ (figura 4.7(b)), presenta el caso metálico, sin embargo llega a una temperatura en la que $\rho(T)$ comienza a aumentar teniendo un rango de T en el que su derivada es negativa, asociando este comportamiento a uno tipo semiconductor. Con un contenido de Pr, $x=0.6$ (figura 4.7(b)), $\rho(T)$ parece ser constante a temperaturas altas, sin embargo, conforme T disminuye ρ aumenta teniendo un comportamiento semiconductor. La figura 4.7(c), presenta los casos de $x=0.8$ y $x=1.0$, en donde el comportamiento es tipo semiconductor. Se puede concluir, que la inclusión de Pr en el Y123 produce un cambio de un comportamiento metálico

a un comportamiento semiconductor, este cambio es dependiente del contenido de Pr.

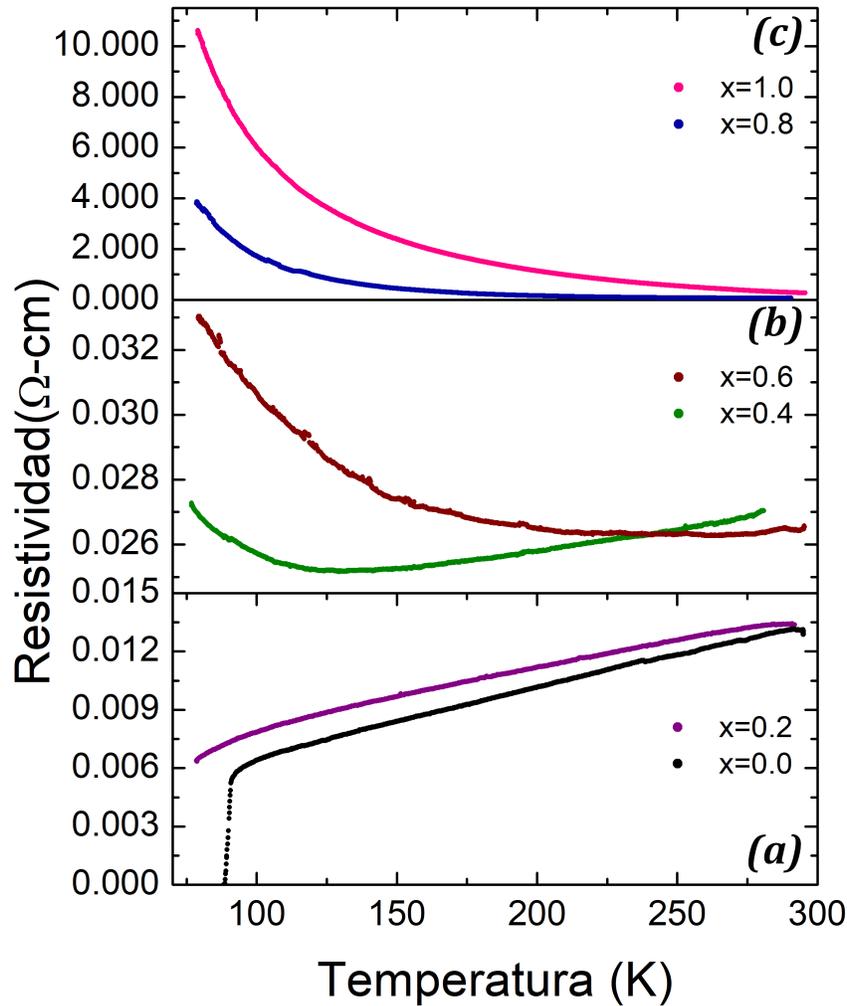


Figura 4.7: Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0 - 1$.

Debemos recordar que si el material se comienza a transformar a semiconductor eventualmente aparece una brecha prohibida en la densidad de estados electrónicos y el número de portadores de carga disminuye. En el caso metálico el número de electrones se conserva y se encuentran en la banda de conducción.

Para tener un mayor entendimiento sobre el comportamiento de $\rho(T)$ se analizaron las curvas haciendo un ajuste de los datos empleando modelos conocidos de la resistividad en función de la temperatura. Los análisis de resistividad realizados en esta tesis se limitan a la región de temperatura en el estado normal.

En la figura 4.8 se muestran los casos de las muestras con contenido de Pr $x=0.0$ y 0.2 . Como se puede observar el comportamiento de $\rho(T)$ a temperaturas superiores a la temperatura de transición superconductor es tipo metálico.

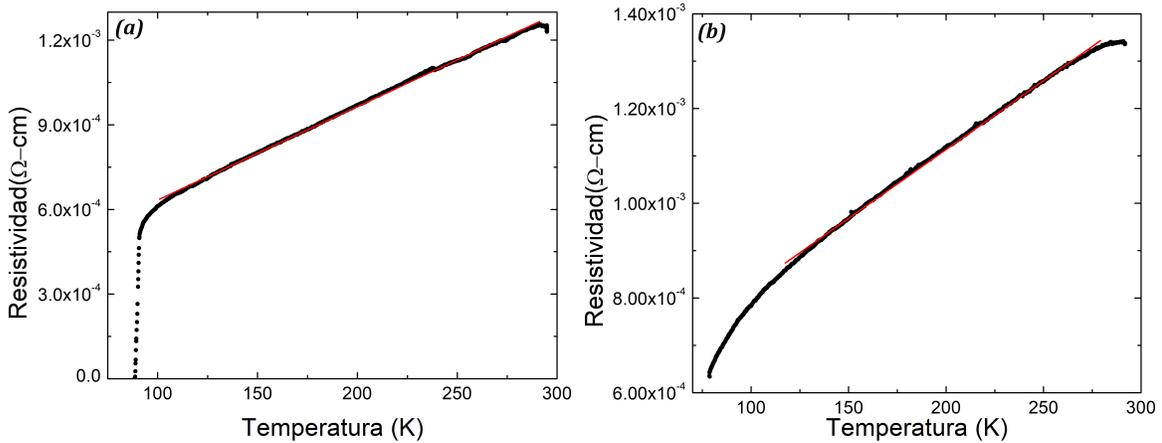


Figura 4.8: Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x=0.0$ (a) y 0.2 (b). En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste lineal (línea roja).

En el caso de la muestra de Y123, figura 4.8(a), se observa que la resistencia disminuye conforme la temperatura decrece hasta llegar a una temperatura en donde la resistividad disminuye abruptamente hasta hacerse cero, este cambio identifica la transición al estado superconductor y ocurre a $T \approx 90$ K. La resistividad a temperatura ambiente es $\rho \approx 1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$.

Para el caso de $x=0.2$ (figura 4.8(b)), se observa un comportamiento similar de la resistividad observada en la muestra con contenido de Pr $x=0$, pero debido al límite de temperatura accesible en estos experimentos (temperatura mínima aproximada 80 K), no se consiguió llegar a la temperatura de transición al estado superconductor, aunque se observa una tendencia hacia dicho estado ya que a partir de ≈ 115 K $\rho(T)$ comienza a disminuir más rápido. En muestras con contenido de Pr $x=0.2$ se ha

reportado que la temperatura de transición es alrededor de $T = 70$ K [11, 21, 18, 19].

También se observa que a temperatura ambiente $\rho \approx 1.34 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$. En comparación con el caso de la muestra con $x=0.0$, se nota que la resistividad a temperatura ambiente aumentó con la sustitución parcial del Y por Pr.

Dado el carácter lineal de la resistividad en estas dos muestras, se hizo un ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos y se interpreta de acuerdo a la ecuación 2.11 ($\rho = MT + \rho_r$). Las líneas rojas en la figura 4.8 representan el ajuste lineal. Los parámetros obtenidos del ajuste se muestran en la tabla 4.2.

La figura 4.9 presenta $\rho(T)$ de las muestras con contenido de Pr $x=0.4$ y 0.6 respectivamente.

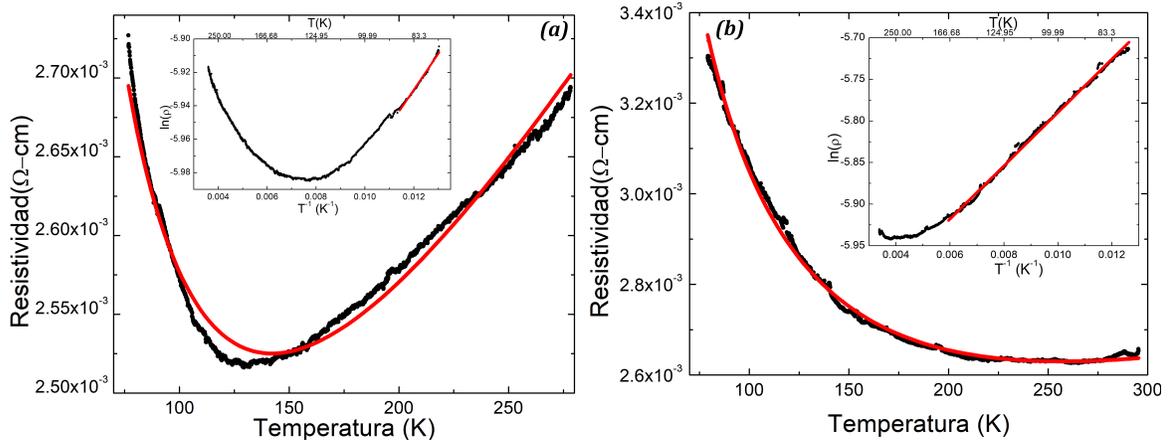


Figura 4.9: Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, con $x=0.4$ (a) y 0.6 (b). En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste (curva roja). Las gráficas interiores presentan el logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura para cada caso. En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste lineal (línea roja).

En la figura 4.9(a) se observa como la resistividad en función de la temperatura disminuye desde temperatura ambiente hasta llegar a un mínimo que se encuentra alrededor de $T=130$ K. A temperaturas mas bajas la resistividad aumenta, comportamiento típico de un semiconductor, por lo tanto supondremos que podemos tener los dos comportamientos y proponemos que el comportamiento de $\rho(T)$ se puede describir como la suma de un comportamiento metálico y un comportamiento semiconductor. En la figura 4.9(a) la línea roja es un ajuste de los datos experimentales usando la

suma de las ecuaciones 2.11 ($\rho = MT + \rho_r$) y 2.14 ($\rho(T) = \rho_s \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$). De acuerdo con el coeficiente de correlación que resulta del ajuste se puede considerar que el ajuste es aceptable. Los parámetros obtenidos del ajuste se presentan en la tabla 4.2.

En la figura 4.9(b), se observa que $\rho(T)$ tiene un comportamiento tipo semiconductor, sin embargo, al realizar un ajuste usando la expresión de un semiconductor el ajuste se desvía en la región cercana a temperatura ambiente. Dado este ajuste se contempló agregar un término lineal en temperatura. Tomando en cuenta estas dos contribuciones se obtuvo un mejor ajuste, representado por la curva continua.

Para confirmar el comportamiento semiconductor se realizaron gráficas de Arrhenius ($\ln\rho$ vs T^{-1}), incluidas en cada figura como una gráfica interior. Ahí, las regiones lineales corresponden al comportamiento semiconductor. Se puede observar que para la muestra con $x=0.4$ el intervalo de temperatura en donde se considera un comportamiento semiconductor es menor (79 a 88 K) que al que se puede considerar en la gráfica de $\rho(T)$ (ver figura 4.9(a)). En el caso de la muestra con $x=0.6$, resulta que el intervalo de temperatura en donde se considera un comportamiento semiconductor es comparable en la representación de Arrhenius y de $\rho(T)$.

Los parámetros obtenidos del ajuste fueron: E_a , la energía de activación obtenidos por medio de la ecuación 2.14 y por Arrhenius, M y ρ_s , los coeficientes de las resistividades asociadas a las contribuciones de tipo metálico y semiconductor, respectivamente y R , que es el coeficiente de determinación, estos parámetros se presentan en la tabla 4.2.

La figura 4.10 presenta las curvas de resistividad en función de la temperatura de las muestras con contenido de Pr $x= 0.8$ y $x= 1.0$. Ambas curvas muestran un comportamiento tipo semiconductor, por lo tanto, inicialmente se utilizó la ecuación 2.14 para ajustar los datos, sin embargo, el ajuste no se consideró aceptable. En la literatura se ha reportado que la resistividad del sistema con alto contenido de Pr presenta SRV a temperaturas bajas [68]. Por tal motivo se realizó una gráfica de $\ln(\rho)$ en función de $T^{-1/4}$. En esta representación se observa un comportamiento lineal a temperaturas bajas.

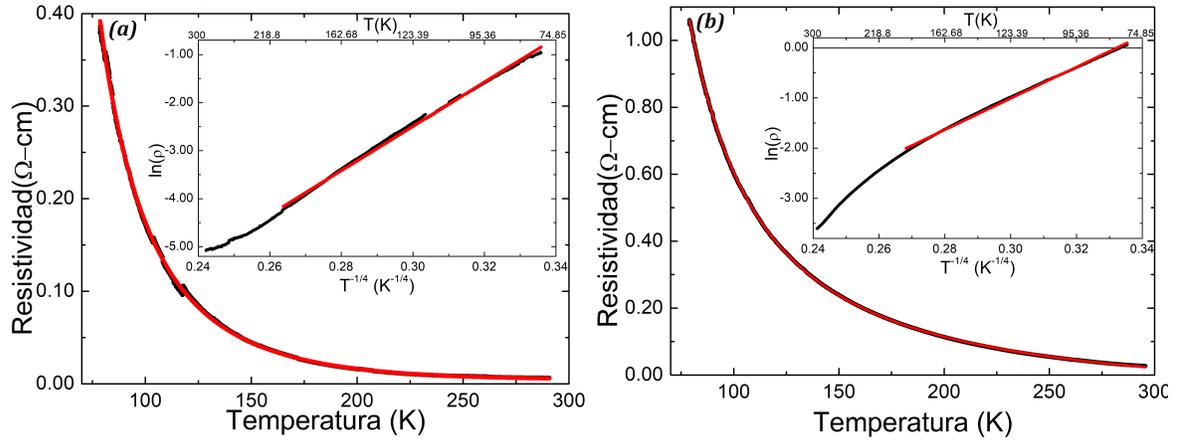


Figura 4.10: Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBaCu_3O_{7-\delta}$, con $x=0.8$ (a) y 1.0 (b) En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste (curva roja). Las gráficas interiores presentan el logaritmo de la resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura para cada caso. En donde se muestra los datos obtenidos (puntos) y su ajuste lineal (línea roja).

En la figura 4.10 (a) muestra la curva de la muestra con $x=0.8$, la curva continua es un ajuste de los datos considerando dos contribuciones; un semiconductor, ecuación 2.14, y un comportamiento de SRV a temperaturas bajas. Como se puede observar el ajuste es bueno. La gráfica interna es la representación de los datos como $\ln\rho$ vs. $T^{-1/4}$, en donde se puede observar un comportamiento lineal entre 80 y 206 K que representa un transporte electrónico tipo SRV. A $T \approx 110K$ se observa un cambio en ρ que se atribuye a ruido electrónico.

En el caso de la muestra con $x=1.0$, (figura 4.10 (b)), el análisis fue similar al caso anterior, se consideraron las mismas contribuciones. Como se puede ver el ajuste de los datos, la curva continua (roja), es bastante aceptable. La gráfica interior presenta los datos de acuerdo a SRV, en este caso la región del ajuste es entre 80 y 190 K. Aquí también se observa un rango de temperatura en el que se tiene un comportamiento lineal, alrededor de 75-190 K. Contemplando estos fenómenos, se utilizó la ecuación 2.14 ($\rho(T) = \rho_s \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$) y la ecuación 2.16 ($\rho = \rho_0 \exp([T_0/T]^{1/4})$), para realizar el ajuste.

En estos ajustes se tienen como parámetros: E_a , ρ_s , ρ_{srv} el coeficiente asociado a la resistencia por salto de rango variable, T_0 , la constante que aparece en el argumento

de la exponencial en el proceso de Salto de rango Variable, los valores de dichos parámetros se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste de las curvas de Resistividad en función de Temperatura. Con E_a la energía de activación, (El * es para las E_a y T_0 obtenidas por Arrhenius), M y ρ_s , los coeficientes de las resistividades asociadas a la parte metálica y semiconductor, respectivamente, ρ_r es un valor numérico con unidades de Ω , debido a que solamente se realizó el ajuste en el estado normal, ρ_{srv} la resistencia asociada al salto de rango variable y T_0 , es la constante asociada a Salto Variable.

Parámetros de transporte	x=0	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1
M [$\Omega - \text{cm}$]	3.312×10^{-6} $\pm 2.634 \times 10^{-9}$	2.904×10^{-6} $\pm 2.885 \times 10^{-9}$	2.560×10^{-6} $\pm 8.437 \times 10^{-9}$	1.396×10^{-6} $\pm 8.924 \times 10^{-9}$	—	—
ρ_r [Ω]	3.021×10^{-4} $\pm 5.432 \times 10^{-7}$	5.326×10^{-4} $\pm 5.977 \times 10^{-7}$	—	—	—	—
E_a [meV]	—	—	2.067 ± 0.009	3.493 ± 0.009	14.945 ± 0.114	12.215 ± 0.037
E_a [meV]*	—	—	1.849 ± 0.015	2.754 ± 0.005	52.868 ± 2.005	81.968 ± 3.822
ρ_s [$\Omega - \text{cm}$]	—	—	1.830×10^{-3} $\pm 2.501 \times 10^{-6}$	1.940×10^{-3} $\pm 2.627 \times 10^{-6}$	7.981×10^{-2} $\pm 2.060 \times 10^{-3}$	2.452×10^{-2} $\pm 2.080 \times 10^{-3}$
T_0 [K]	—	—	—	—	7861.016 ± 105.485	2.544 ± 0.309
T_0^* [K]	—	—	—	—	46.038 ± 0.0711	31.279 ± 0.041
ρ_{srv} [$\Omega - \text{cm}$]	—	—	—	—	0.014 $\pm 3.955 \times 10^{-4}$	0.275(7) $\pm 7.261 \times 10^{-4}$

Los valores de los parámetros obtenidos en el análisis de resistividad de cada muestra, correspondiente al sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con $x = 0 - 1$, son mostrados en la tabla 4.2. Los casos $x=0$ y $x=0.2$, al considerar su comportamiento puramente tipo metálico, presentan dos parámetros de acuerdo a la ecuación 2.11. Como ya se ha mencionado al aumentar el contenido de Pr el comportamiento en $\rho(T)$ comienza a cambiar, por lo tanto para los casos $x=0.4$ y $x=0.6$ se consideraron los parámetros asociados al comportamiento tipo metálico y tipo semiconductor de acuerdo a las ecuaciones 2.11 y 2.14. Finalmente los casos de $x=0.8$ y $x=1.0$, en donde el comportamiento es tipo semiconductor se consideraron las contribuciones tipo semiconductor y por salto de rango variable usando las ecuaciones 2.14 y 2.16. Se puede concluir, que la inclusión de Pr en el Y123 produce un cambio de un comportamiento metálico a un comportamiento semiconductor, este cambio es dependiente del contenido de Pr [24, 11, 19], por lo tanto los parámetros para cada par de casos son diferentes.

En la tabla 4.2 se puede ver que la pendiente de la parte lineal, M , asociado

al comportamiento tipo metálico, disminuye a medida que aumenta el contenido de praseodimio. Otro parámetro que presenta una tendencia es ρ_s , el coeficiente de la exponencial en el comportamiento semiconductor, aumenta conforme se incrementa el contenido de Pr, con excepción de Pr123 en donde disminuye un poco. La energía de activación (E_a) tiende a aumentar con el incremento de Praseodimio, sin embargo, en el caso de la muestra Pr123, es menor al compararla con E_a de la muestra con $x=0.8$. Esta diferencia se puede deber a diferencias en el contenido de oxígeno, se ha reportado que las deficiencias de oxígeno pueden modificar E_a [15, 13]. Los valores de T_0 obtenidos por medio de la suma de contribuciones da valores que están fuera del sentido físico, sin embargo en esta tesis no se contemplan suficientes herramientas para explicar dicho fenómeno.

En el caso de las muestras con $x=0.4$ y 0.6 , se reportan dos energías de activación, una calculada por medio del ajuste de $\rho(T)$ considerando contribuciones tipo semiconductor y tipo metálico, y la otra obtenida por medio de una gráfica de Arrhenius (identificada por un *). En la tabla se puede apreciar que la energías de activación obtenidas por Arrhenius son menores, pero comparables, con ajuste de $\rho(T)$. Esta diferencia se atribuye a que al realizar el ajuste de Arrhenius solamente se contempla el intervalo de T en donde es tipo semiconductor (comportamiento lineal), en el otro ajuste al ser una suma de contribuciones se considera toda la curva.

En la mayoría de los óxidos es común encontrar vacancias de oxígeno, en el caso de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es notable que δ puede variar fácilmente en el rango $0 \leq \delta \leq 1$ simplemente calentando el material a diferentes temperaturas y diferentes presiones parciales de oxígeno [1]. La variación de δ modifica apreciablemente a este material, de ser superconductor hasta ser un aislante [13, 70]. En el estudio aquí realizado se trató de mantener un contenido de oxígeno similar en todas las muestras, sin embargo, algunos resultados indican que pudiera haber una diferencia en este aspecto. Como experimentos adicionales, las muestras de Y123 y Pr123 se sometieron a tratamientos térmicos con el fin de observar el efecto sobre su resistividad. Los resultados obtenidos se presentan en el apéndice B.

4.2.2. Coeficiente Seebeck del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Los resultados de las mediciones de Termopotencia como función de la temperatura se muestran en la figura 4.11, en donde se observa que la sustitución de Y por Pr, tiene un efecto drástico en la termopotencia, a temperatura ambiente S aumenta conforme se incrementa la concentración de praseodimio.

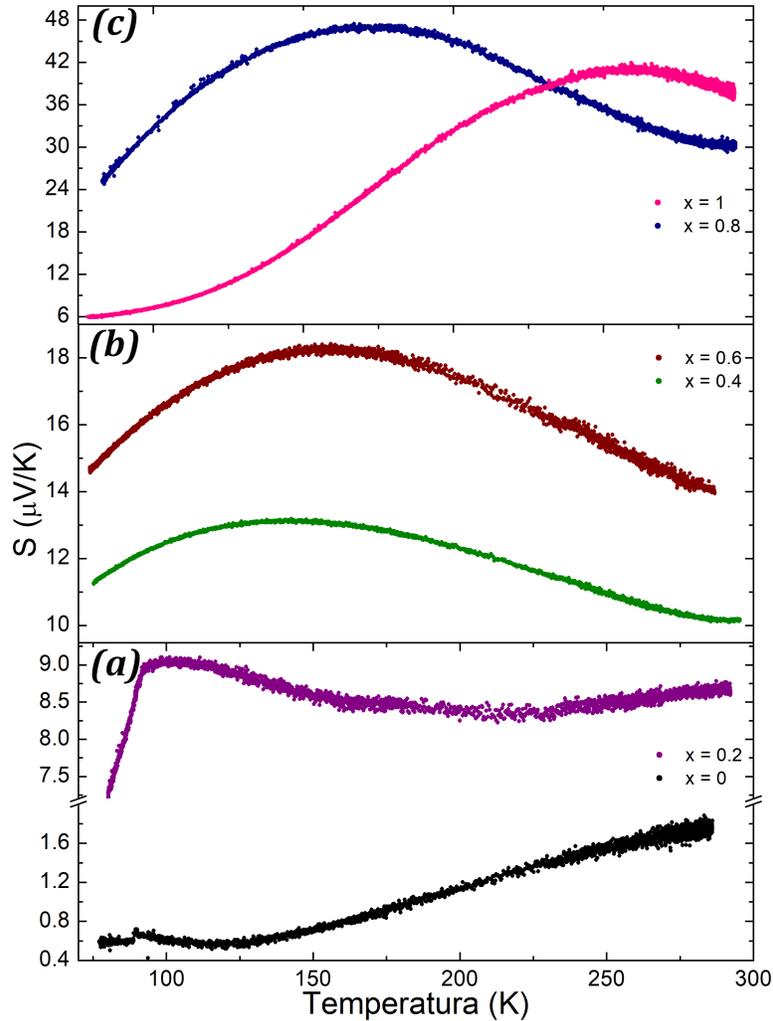


Figura 4.11: Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para las muestras $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con $x = 0 - 1$.

En el caso de la muestra sin Pr, $x=0.0$, se observa que $\rho(T)$ tiene un comportamiento esencialmente lineal, como era de esperarse en base a la medida de $\rho(T)$ y $S(290\text{ K}) \approx 1.6 \mu\text{ V/K}$, valor comparable al que tiene un metal [52]. La curva $S(T)$ correspondiente a la muestra con $x=0.2$ presenta un comportamiento más complicado,

$S(T)$ disminuye desde temperatura ambiente y después se incrementa hasta alcanzar un máximo de donde decrece relativamente rápido al disminuir la temperatura.

En las muestras con $X=0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 presentan una tendencia similar en $S(T)$, ésta se incrementa desde temperatura ambiente al disminuir T hasta alcanzar un máximo, de donde disminuye hasta llegar a la temperatura mínima del experimento. Es notable que los valores máximos de $S(T)$ se incrementan con el contenido de Pr y se corren a temperaturas mayores. Los valores máximos de $S(T)$ son aproximadamente; $13.15\mu\text{V/K}$ a $T = 150\text{K}$ ($x=0.4$), $18.4\mu\text{V/K}$ a $T = 160\text{K}$ ($x=0.6$), $47.5\mu\text{V/K}$ a $T = 175\text{K}$ ($x=0.8$) y $41.5\mu\text{V/K}$ a $T = 260\text{K}$ ($x=1.0$). Cabe mencionar que los valores de la termopotencia obtenidos son menores a los reportado, esta discrepancia puede deberse a una diferencia en el contenido de oxígeno en las muestras [11].

Ya está establecido que el signo del coeficiente Seebeck indica el tipo de portador de carga, positivo para huecos y negativo para electrones [71]. Los valores obtenidos de $S(T)$ son positivos lo cual indica que los portadores de carga son huecos [7], en concordancia con los resultados experimentales de efecto Hall reportados [72, 73, 74, 75, 76]. Cabe mencionar que existen casos de Y123 con poco praseodimio en el que poseen un valor negativo de $S(T)$, esto se atribuye a la cantidad de oxígeno que se tiene en la muestra [13, 77, 78].

Basándose en el análisis de los resultados obtenidos en Resistividad eléctrica en función de T, sabemos que tipo de comportamiento electrónico se tiene para cada caso, por lo tanto las curvas de $S(T)$ se analizarán considerando los mismos procesos empleados en el análisis de $\rho(T)$.

En la figura 4.12 se muestran las curvas $S(T)$ de las muestras con un contenido de Pr $x=0.0$ y 0.2 . Al igual que en el análisis de la resistividad nos limitaremos al rango de temperatura en donde el material se encuentra en el estado normal.

En la figura 4.12 (a) se muestra la curva $S(T)$ de la muestra sin Praseodimio ($x=0$), se observa como al disminuir la temperatura disminuye el coeficiente Seebeck hasta llegar a un mínimo que se encuentra alrededor de 115K , a temperaturas menores aumenta ligeramente hasta llegar a la temperatura de transición $T_c \approx 90\text{K}$, la misma T_c observada en $\rho(T)$ y en concordancia con lo reportado [11]. El comportamiento

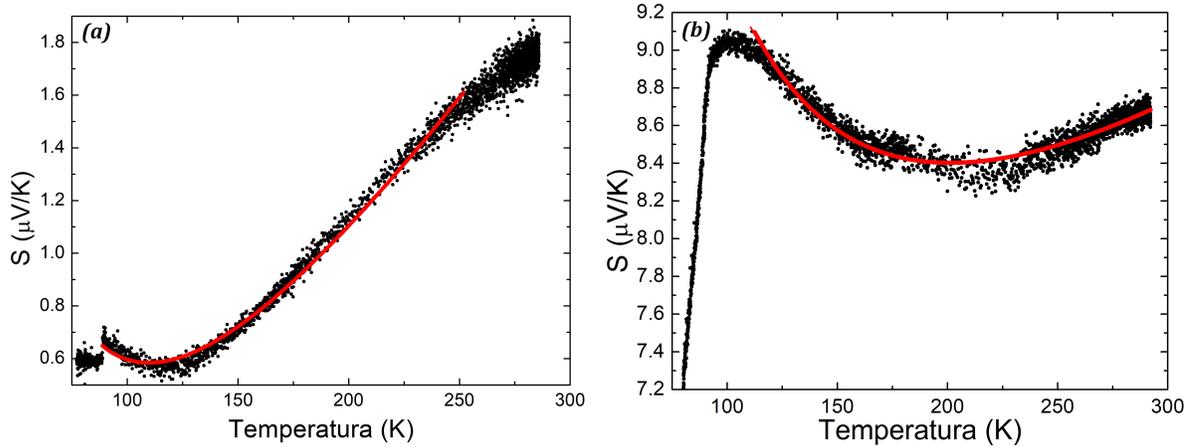


Figura 4.12: Coeficiente Seebeck en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con (a) $x = 0.0$ y (b) 0.2 .

entre T_c y 115 K se ha asociado con el arrastre de fonones [55]. Para ajustar los datos de la curva con $x=0.0$, figura 4.12 (a), se utiliza la ecuación 2.21 ($S = aT + \frac{b}{T}$) que contiene dos términos; uno asociado al proceso de difusión y el segundo asociado al arrastre por fonones. También se agregó un término independiente de la temperatura que permitió lograr un buen ajuste. El ajuste está representado por la línea continua. Hay que notar que el ajuste se realizó hasta 250 K, a temperaturas mayores $S(T)$ tiende a disminuir, por ahora no se tiene una interpretación del comportamiento en esta región de temperatura.

El ajuste muestra un mínimo a $T \approx 105K$. A temperaturas menores de T_c el coeficiente Seebeck debe ser cero, en la curva se tiene que $S(T) \sim 0.6\mu V/K$, este desplazamiento surge de la resolución que tiene el equipo. Si se traslada la curva para que en la región superconductor $S(T)$ sea cero el coeficiente Seebeck alrededor del mínimo en $S(T)$ tendría valores negativos, esto indica que los portadores de carga en esa región de temperatura son electrones. Este cambio en el tipo de portadores como ya se mencionó, ya se ha reportado y se asocia con el contenido de oxígeno [13, 77, 78].

El cambio de tipo de portadores no ocurre solamente en superconductores, también se ha observado en otros compuestos cerámicos, en donde el cambio también depende del contenido de oxígeno [11, 77, 79]. Los parámetros obtenidos de los ajustes se presentan en la tabla 4.3.

La figura 4.12 (b) presenta la curva de $S(T)$ de la muestra con contenido de Pr de $x=0.2$. La curva muestra un comportamiento tipo metálico a temperaturas mayores de 200 K, a temperaturas menores $S(T)$ se incrementa hasta alcanzar un valor máximo cerca de 100 K. De manera similar a su curva $\rho(T)$ a temperaturas menores de 100 K el coeficiente Seebeck disminuye rápidamente anticipando el estado superconductor. Como en el caso de la muestra de Y123, este incremento en $S(T)$ se asocia a un arrastre de fonones [55]. También en este caso los datos experimentales se pudieron ajustar con la ecuación 2.21 mas un término constante, el mejor ajuste logrado aparece como una curva continua (curva roja). Los parámetros obtenidos del ajuste se presentan en la tabla 4.3.

La figura 4.13 muestra las curvas $S(T)$ obtenidas de las muestras con $x=0.4$ y 0.6 . En estas muestras, basándonos en lo observado en las mediciones de resistividad, se propuso un análisis similar; una suma de un comportamiento metálico y otro semiconductor. El ajuste se puede lograr aceptablemente (ver las gráficas internas), sin embargo, los parámetros obtenidos no resultaron físicamente coherentes. Por lo tanto se propuso ajustar la curva en dos regiones de temperatura; antes y después de la temperatura asociada al máximo en $S(T)$, T_{max} . Para temperaturas menores a T_{max} se ajustó $S(T)$ empleando la ecuación 2.25 ($S = \left[\frac{k_B^2}{2e} (T_0)^{1/2} \right] T^{1/2}$) que describe un proceso de conducción por SRV, a partir de este caso para realizar el análisis de manera mas sencilla se nombró $S_{SRV} = \left[\frac{k_B^2}{2e} (T_0)^{1/2} \right]$. Dado que no se observa una región que se pudiera interpretar como metálica ese comportamiento no se incluyó. Para temperaturas mayores a T_{max} se utilizó la expresión para un semiconductor, ecuación 2.24 ($S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_0}{k_B T} - \frac{\gamma}{k_B} + A \right)$), en el ajuste de los datos se obtienen los parámetros E_0 y $S_s = \gamma/k_B + A$.

En la muestra con $x=0.4$, figura 4.13 (a), el análisis de la curva $S(T)$ se realizó en dos intervalos T , el primero se encuentra entre 80 K y 105 K, el segundo intervalo entre 205-275 K que fue asociado al comportamiento semiconductor.

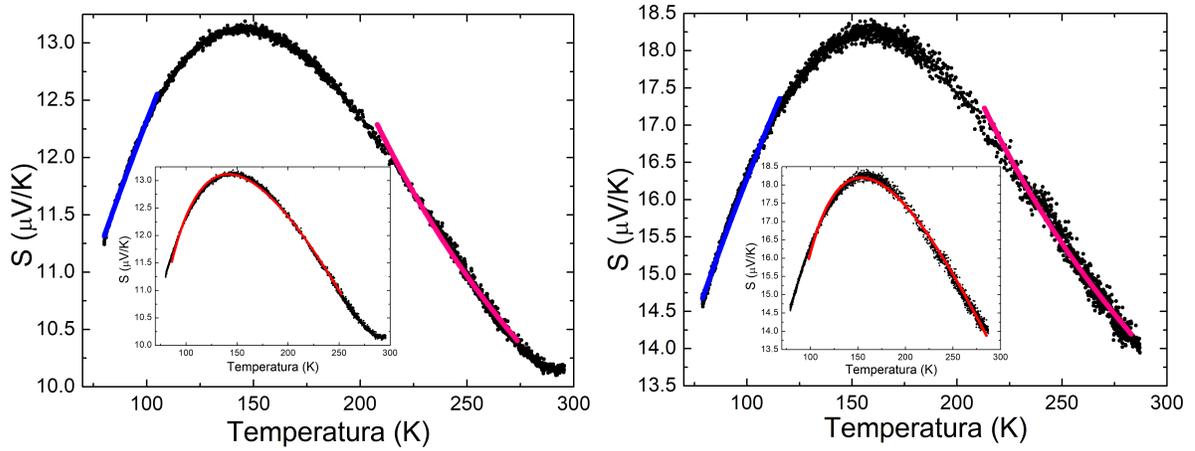


Figura 4.13: Coeficiente Seebeck en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con (a) $x = 0.4$ y (b) $x = 0.6$. La curva azul representa el ajuste asociado al comportamiento por SRV y la curva rosa al comportamiento tipo semiconductor. Las gráficas interiores presentan las curvas $S(T)$ con el ajuste (curva roja) de la suma de contribuciones tipo metálico y tipo semiconductor.

La figura 4.13 (b) presenta la curva $S(T)$ obtenida de la muestra con $x=0.6$, al igual que la anterior, el análisis de la curva $S(T)$ se realizó en dos intervalos T el primero asociado a SRV y se encuentra entre 80 K y 115 K y el segundo asociado al comportamiento tipo semiconductor que se encuentra entre 210 K y 280 K. La gráfica interna presenta la suma de las dos contribuciones (tipo semiconductor y tipo metálico), pero al igual que el caso anterior, los parámetros encontrados no se lograron interpretar físicamente.

Los parámetros obtenidos de los ajustes se presentan en la tabla 4.3. Los parámetros obtenidos del ajuste son S_{SRV} , C , E_0 y S_s .

La figura 4.14 presentan las curvas $S(T)$ para un contenido de Pr de $x=0.8$ y $x=1.0$. Las curvas $\rho(T)$ de estas muestras presentan un comportamiento tipo semiconductor y a temperaturas bajas conducción por SRV. Por lo tanto para ajustar los datos experimentales de $S(T)$ se emplearon las ecuaciones 2.25 y 2.24, al igual que en los casos de las muestras con $x=0.4$ y 0.6 el análisis se realiza en regiones de temperatura diferentes, $T < T_{max}$ y $T > T_{max}$. Las gráficas internas presentan las curvas que ajustaron $S(T)$ empleando la suma de las contribuciones tipo semiconductor y por SRV. Como se puede Observar existe un intervalo de T en el que el ajuste es bueno,

pero al igual que en los casos anteriores los parámetros encontrados no se lograron interpretar físicamente.

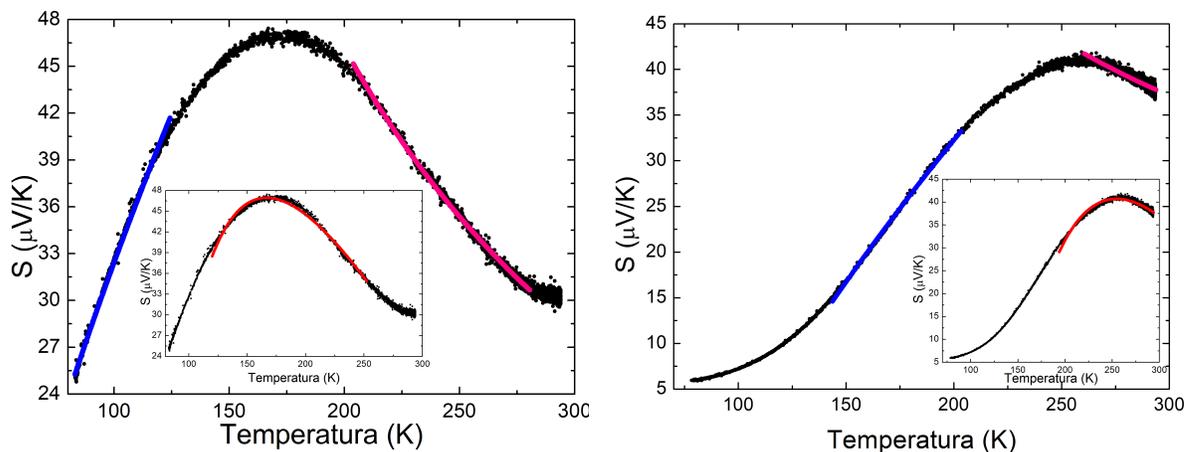


Figura 4.14: Coeficiente Seebeck en función de la Temperatura para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con (a) $x = 0.8$ y (b)1. La curva azul representa el ajuste asociado al comportamiento por SRV y la curva rosa al comportamiento tipo semiconductor. Las gráficas interiores presentan las curvas $S(T)$ con el ajuste (curva roja) de la suma de contribuciones tipo metálico y tipo semiconductor.

La figura 4.14 (a) presenta la curva de la muestra con un contenido de Pr de $x=0.8$. El primer intervalo de temperatura en que se logró el mejor ajuste asociado a SRV fue entre 80 K y 125 K. El intervalo de T en el que se logró el ajuste asociado a un comportamiento tipo semiconductor se encuentra entre 200-280 K. Los parámetros obtenidos de los ajustes se presentan en la tabla 4.3.

El coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para la muestra de Pr123, $x=1.0$ se presenta en la figura 4.14 (b). El ajuste se realizó con las mismas consideraciones que se tomaron para la muestra con $x=0.8$, sin embargo, los intervalos de T con los mejores ajustes son diferentes; el primer intervalo de temperatura en que se logró el ajuste asociado a SRV fue entre 145 K y 205 K y el intervalo de T en el que se logró el ajuste asociado al tipo semiconductor se encuentra entre 260 K y 295 K. Los parámetros obtenidos de los ajustes de las mediciones de $S(T)$ se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Parámetros obtenidos de los ajustes de las curvas $S(T)$. Con E_V y E_F son la energía de Fermi y la diferencia de E_F y E_V a $T = 0$ K, respectivamente, b es el factor del termino de arrastre de fonones, S_m es una constante necesaria para realizar el ajuste en los casos metálicos, S_s es una constante asociada al comportamiento semiconductor, S_{SRV} es una constante asociada a SRV y C es una constante asociada a SRV necesaria para realizar los ajustes.

Parámetros de transporte	x=0	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1
E_F [meV]	580.707 ± 2.97458	760.984 ± 6.27603	—	—	—	—
S_m [meV/K]	-2.56900×10^{-5} $\pm 2.45392 \times 10^{-7}$	5.23000×10^{-5} $\pm 3.77170 \times 10^{-7}$	—	—	—	—
b [meV]	0.15317 $\pm 1.60045 \times 10^{-3}$	0.395227 $\pm 3.03421 \times 10^{-3}$	—	—	—	—
E_0 [meV]	—	—	1.63488 $\pm 5.94928 \times 10^{-3}$	2.60566 $\pm 1.55851 \times 10^{-2}$	10.8221 $\pm 2.51130 \times 10^{-2}$	9.06584 $\pm 7.00758 \times 10^{-2}$
S_s [meV/K]	—	—	4.42626×10^{-3} $\pm 2.39100 \times 10^{-5}$	4.98822×10^{-3} $\pm 8.09700 \times 10^{-5}$	-7.91586×10^{-3} $\pm 9.90400 \times 10^{-5}$	6.92701×10^{-3} $\pm 2.45810 \times 10^{-4}$
S_{SRV} [eV/ $x^{3/2}$]	—	—	0.95818 ± 0.00315	1.43298 ± 0.00385	8.05726 ± 0.02023	8.19305 ± 0.01463
C [eV/K]	—	—	2.73792 ± 0.02974	1.95144 ± 0.03689	-48.16206 ± 0.19876	-83.59917 ± 0.19053

Como ya se mencionó, la tabla 4.3 contiene los parámetros obtenidos de los ajustes realizados a los datos de $S(T)$ de las muestras en estudio.

Para las muestras con contenido de Pr con $x= 0.0$ y 0.2 se consideró un comportamiento tipo metálico, un parámetro de ajuste que se obtuvo fue E_F . Se observó que éste parámetro aumento ligeramente. Cabe mencionar que los valores de E_F obtenidos son mayores que los reportados para Y123 [3, 80]. Para lograr un ajuste adecuado del comportamiento tipo metálico de $S(T)$ se agregó un parámetro independiente de la temperatura, S_m , por ahora no se le ha atribuido un sentido físico, pero este parámetro sería el valor del coeficiente Seebeck a $T = 0K$.

La otra contribución considerada fue el arrastre por fonones, el parámetro asociado con este proceso b aumentó al introducir el Pr. En la literatura se ha encontrado que se puede presentar en muestras con mayor contenido de Pr, hasta $x=0.5$, aproximadamente, pero a temperaturas menores de las que en esta tesis se emplearon [11, 81], justo a temperaturas mayores y cercanas a la T_c . Se ha observado experimentalmente que este proceso cobra mas relevancia a temperaturas bajas.

En los casos de las muestras con contenido de Pr $x=0.4 - 1.0$, en que se asumió un comportamiento tipo semiconductor como uno de los procesos de conducción se obtuvo el valor del parámetro de la energía E_0 . El valor de este parámetro presentó una

tendencia creciente conforme el aumento de la concentración de Praseodimio, excepto para la muestra con contenido de Pr $x=1.0$ que disminuyó un poco. La disminución de E_0 en esta muestra se atribuye a la cantidad de oxígenos que contiene. Se debe recordar que éste parámetro viene de la consideración de la dependencia en temperatura de $E_F - E_V = E_0 - \gamma T$ (para huecos), y se tiene que $E_0 = E_F - E_V$ a $T = 0$ K. El hecho de que E_0 aumenta con el contenido de Pr concuerda con el incremento de E_g al aumentar el contenido de Pr [11, 81].

El parámetro S_s se incrementa con el aumento de Pr con excepción de la muestra con $x=0.8$ en donde se obtiene un valor negativo. Este parámetro es más complicado de analizar debido a que se debe recordar que la ecuación 2.24 contiene el término A , que en general siempre es positivo y modifica directamente el valor de S_s , lo que se puede decir para el caso en que $x=0.8$ es que γ es mayor que A y S_s resulta negativa. Lo anterior significaría que la variación en temperatura de $E_V - E_F$ es mayor.

El parámetro asociado al proceso de Salto de Rango Variable, S_{SRV} , aumenta con el aumento de Praseodimio para las muestras con $x=0.4 - 1.0$. Cualitativamente, se puede decir que la tendencia de S_{SRV} con el contenido de Pr en las muestras sugiere que la densidad de estados a la energía de Fermi, de acuerdo con la ecuación 2.25, disminuye con el contenido de Pr. En cuanto a la constante C , sólo es necesaria para poder ajustar los datos experimentales, por el momento nos se le puede asignar un significado físico.

Finalmente, se puede mencionar que la propuesta de considerar la suma de dos procesos para interpretar la curvas de $\rho(T)$ y $S(T)$ fue aceptable para el análisis de la resistividad, para el caso del coeficiente Seebeck, el análisis no dio parámetros con un significado aceptable, aun cuando los ajustes fueron buenos. Por tal razón los ajustes de $S(T)$ se realizaron en regiones de temperatura por separado. Entre los parámetros obtenidos están la energía de activación asociada al comportamiento semiconductor, obtenida del análisis de $\rho(T)$. Es de notar que la pendiente, M , de la región lineal va disminuyendo con el contenido de Pr. De los ajustes de $S(T)$, para el comportamiento metálico, se obtuvo la energía de Fermi. Un resultado importante es el relacionado con el cambio de E_0 con el incremento de Pr que es congruente con

el incremento de la brecha prohibida que ya se ha sugerido en la literatura científica. También resulta importante que el valor de S_{SRV} se incrementa con el contenido de Pr, comportamiento que sugiere un decremento de la densidad de estados a la energía de Fermi con el aumento de Pr.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis se abordó el estudio de las características electrónicas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) mediante medidas de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck en función de la temperatura. La síntesis del sistema se obtuvo por reacción en estado sólido. Basándonos en el análisis de los resultados obtenidos, su discusión y la teoría, se plantean las siguientes conclusiones:

- El refinamiento de los patrones de difracción de rayos-X confirmaron que la estructura cristalográfica del sistema es ortorrómbica. Se observó un corrimiento en los picos de difracción hacia ángulos menores con el aumento del contenido de Pr. El corrimiento es congruente con el hecho de que el radio iónico del Pr es ligeramente mayor que el del Y y que está ocupando sitios de la red. El análisis de Rietveld mostró que los parámetros de celda se incrementaron con el aumento de Pr. También se detectó la presencia de $BaCuO_2$ en un porcentaje máximo de 3.9.
- La resistividad eléctrica en función de la temperatura se modifica al incrementar el contenido de Pr, iniciando con un comportamiento metálico para el Y123 hasta mostrar un comportamiento semiconductor en Pr123. Para los contenidos intermedios de Pr las curvas se pueden interpretar como una superposición de un comportamiento tipo metálico y otro semiconductor. De este análisis se determinó que la energía de activación, del comportamiento semiconductor,

se incrementa con el contenido de Pr. En el comportamiento tipo metálico, considerado lineal, se observó que la pendiente disminuye con el contenido de Pr hasta desaparecer para $x=0.6$.

- El coeficiente Seebeck en función de la temperatura del $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es positivo infiriendo que los portadores de carga mayoritarios son huecos.
- El análisis de del coeficiente Seebeck en función de la temperatura empleando la suma de dos procesos, como en el caso de la resistividad, no aportó resultados aceptables, por lo que, se analizaron suponiendo que los procesos ocurren en regiones de temperatura diferentes. El análisis del comportamiento tipo metálico permitió determinar E_F . En cuanto al comportamiento semiconductor se determinó que en temperaturas bajas se presenta un proceso de conducción por salto de rango variable. Del análisis de la región de bajas temperaturas se determinó que S_{SRV} se incrementa al aumentar el contenido de Pr lo que sugiere que la $N(E_F)$ disminuye. Del análisis de temperaturas altas se determinó que E_0 se incrementa con el contenido de Pr, lo que sugiere que la brecha prohibida se incrementa.

Un aspecto que se sugieren abordar en estudios posteriores es la medición del contenido de oxígeno en las muestras con la intención de mantenerlo constante, de tal manera que no afecte las características electrónicas producidas por la substitución del Y por Pr. También sería deseable considerar modelos en donde se tome en cuenta que en el sistema puedan estar presentes los dos tipo de portadores de carga.

Bibliografía

- [1] A. R. West. *Solid State Chemistry and its Applications. Cap.8. Electrical Properties*. John Wiley and Sons, Ltd, 2014.
- [2] Y. Arredondo León. *Introducción a los superconductores*. Las prensas de Ciencias, 2002.
- [3] Jr. C. P. Poole, R. Prozorov, H. A. Farach, and R. J. Creswick. *Superconductivity*. Elsevier, 2014.
- [4] P. Muller and A.V.Ustinov. *The Physics of Superconductors*. Springer, 1995.
- [5] Jr. C. P. Pool. *Handbook of Superconductivity*. Academic Press, 2000.
- [6] Alejandro Durán Hernandez. Propiedades magnéticas y de transporte del sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Master's thesis, Instituto politécnico Nacional, 1995.
- [7] Vicente Antonio Perez. *Estudio del poder termoeléctrico en el sistema cerámico $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, 1997.
- [8] C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Raychaudhuri and R. A. Mohan Ram, and K. Sreedhar. Identification of the phase responsible for high-temperature superconductivity in Y – Ba – Cu oxides. *Letters to Nature*, 326:856–857, 1987.
- [9] F. Puch Ceballos, J. Aguilar Sánchez, and H. Tototzintle Huitle. Contribución de los orbitales f en la densidad de estados de los superconductores $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Scielo Analytics*, 26:3, 2013.

- [10] W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, A. K. Soper, P. Dayt, J.D. Jorgensen, D. G. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and J.D. Gracell. Structure and crystal chemistry of the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Letters to Nature*, 327:310–311, 1987.
- [11] A. P. Gongalves, I. C. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques, and M. Almeida. Electronic properties of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$. *Phys. Rev. B*, 38:2910–2913, 1988.
- [12] M. Covington and L. H. Greene. Planar tunneling spectroscopy of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ thin films as a function of crystallographic orientation. *Phys. Rev. B*, 62:12440–12454, 2000.
- [13] A.R. Anderson, M. Murakami, and G.J. Russell. Evidence for linking an oxygen pairing process and superconductivity in $YBa_2Cu_3O_y$ between 86 and 130 k. *Physica C*, 334:229–236, 2000.
- [14] J. D. Jorgensen, B.W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok. Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 41:1863–1877, 1990.
- [15] M. E. López-Morales, D. Ríos-Jara, J.Tagüeña, and R. Escudero. Role of oxygen in $Ba_2Pr_2Cu_3O_{7-y}$: Effect on structural and physical properties. *Phys. Rev. B*, 41:6655–6667, 1990.
- [16] G. Liu, M. Wang, G. Lian, G. Li, S. Liu, G. Xiong, and S. Yan. Resistivity and thermoelectric power of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} / PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superlattice with 2-unit-cell-thick $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ layer in one period. *Solid State Communications*, 93:785–789, 1995.
- [17] R.V. Vovk, N.R.Vovk, G.Ya.Khadzhai, I.L.Goulatis, and A.Chroneos. Effect of praseodymium on the electrical resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. *Solid State Communications*, 190:18–22, 2014.

- [18] U. Neukirch, C. T. Simmons, P. Sladeczek, C. Laubshat, O. Strebel, G. Kaindl, and D. D. Sarma. On the suppression of superconductivity in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$. *Europhysics Letters*, 5:567–571, 1988.
- [19] G. Ya Khadzhaj, A. V. Matsepulin, A. Chroneos, L. Goulatis, and R. V. Vovk. Influence of high pressure on the temperature dependence of electrical resistivity of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. *Solid State Communications*, 327:1–3, 2021.
- [20] R. V. Vovk, Ya. Khadzhai, and O. V. Dobrovolskiy. Resistive measurements of the pseudogap in lightly pr-doped $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals under high hydrostatic pressure. *Solid State Communications*, 204:64–66, 2015.
- [21] L. Soderholm, K. Zhang, D. G. Hinks, M. A. Beno, J. D. Jorgensen, C. U. Segre, and I. K. Schuller. Incorporation of pr in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ electronic effects on superconductivity. *Letters to Nature*, 328:604–605, 1987.
- [22] A. Kebede, C. S. Jee, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, R. E. Salomon, and P. Schlottmann. Magnetic ordering and superconductivity in on the suppression of superconductivity in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$. *Phys. Rev. B*, 40:4453–4462, 1989.
- [23] P. Prayoonphokkharata, P. Amonpattaratkit, A. Kosuga, and A. Watcharaporn. Thermoelectric properties of pr-substituted ybco ceramics. *J. Alloys and Compounds*, 871:3, 2021.
- [24] A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe, and T. Yamada. Electronic properties of $Ba_2Y_{1-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 38:2910, 1988.
- [25] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido, Cap.6. Gas de Fermi de electrones libres*. Editorial Reverté S. A., 1995.
- [26] D. R. Askeland and W. J. Wright. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage Learning, 2016.

- [27] M. N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering. Cap.3. Powder Characterization*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [28] R. J. Tilley. *Understanding Solids, The Science of Materials*. John Wiley and Sons Inc., 2004.
- [29] Oscar Olicón Hernández. Efecto sobre las propiedades superconductoras de la sustitución $\text{Mo}_3\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{C}$, con $\text{M} = (\text{Pd}, \text{Rh})$, en el compuesto superconductor no centrosimétrico $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$. Master's thesis, Instituto de investigaciones en materiales, UNAM, 2014.
- [30] L. Vázquez Briseño. *Índices de Miller*. UAM Azcapotzalco, 2005.
- [31] B.D. Cullity S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson New International Edition, 2014.
- [32] R. A. Young. Cap.1. Introduction to the Rietveld method. *The Rietveld Method*. OXFORD University Press, 1993.
- [33] Siemens. *Bruker D5000 X-ray Powder Diffraction (XRD) System*. Manual.
- [34] G. Bemski. *Semiconductores*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos Washington, D. C., 1970.
- [35] J. P. McKelvey. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores. Cap.7 Teoría del electrón libre de los metales*. Limusa, 1996.
- [36] N. W. Ashcroft and 3. Failures of the Free Electron Model. N. David Mermin. Cap. 1 The Drude Theory of Metals, 2. The Sommerfeld Theory of Metals. *Solid State Physics*. Haarcourt College Publishers, 1976.
- [37] R. Daven. *Introduction to Applied Solid State Physics*. Springer, 1980.
- [38] J. Chu and A. Sher. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*. Springer, 2008.

- [39] Massimo Rudan. *Physics of Semiconductor Devices. Cap. 18. Electrons and Holes in Semiconductors at Equilibrium, 19. Mathematical Model of Semiconductor Devices*. Springer, 2015.
- [40] R. Quintero Torres. *Electrónica, Física: Principios físicos, materiales Y dispositivos. Cap.2. Materiales para la electrónica*. Universidad Autónoma Metropolitana, 1996.
- [41] B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer, 1979.
- [42] Otfried Madelung. *Introduction to Solid-State Theory. Cap.9. Localized States, 10. Disorder*. Springer, 1996.
- [43] J. Xue, S. Huang, J. Wang, and H. Q. Xu. Mott variable-range hopping transport in a MoS₂ nanoflake. *RSC Adv.*, 9:17885–17890, 2019.
- [44] M. C. Navarrete. *Estudio de Hopping eléctrico en compuestos polímero nanotubos de carbono a diferentes temperaturas*. Tesis. Universidad de los Andes, 2016.
- [45] R. B. Thompson and M. Singh. Electric-field-dependent variable-range hopping conduction in PrBa₂Cu₃O_{7-y}. 1997.
- [46] D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, and P. Guyot-Sionnest. Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. *Phys. Rev. Lett.*, 92:216802–1–4, 2004.
- [47] G. N. Logvinov, O. A. Fragoso, and Y. G. Gurevich. Principios de termodinámica fuera de equilibrio en teoría de fenómenos termoeléctricos y electrotérmicos. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 20:17–23, 2007.
- [48] Nolas G.S, Sharp J., and Goldsmid H.J. *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments. Cap.1. Historical Development*. Springer, 1962.

- [49] A. F. Ioffe, L. S. Stilbans, E. K. Iordanishvili, and T. S. Stavitskaya. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Limited London, 1956.
- [50] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. *Rep. Prog. Phys.*, 51:459–539, 1988.
- [51] A. Azorín Penalva. *Efecto Peltier y Desarrollo de Posibles Aplicaciones*. Tesis. Universidad Politécnica de Valencia, 2018.
- [52] D. K. C. MacDonald. *Thermoelectricity an introduction to the principles. Cap.1. General survey, 2. The Boltzmann equation and electron scattering, 3. Phonon- Drag and phonon scattering*. John Wiley and Sons Inc., 1962.
- [53] V. Z. Kresin and W. A. Little. *Organic Superconductivity, Cap.2. New Organic Superconductors*. Springer Science, 1990.
- [54] A. Poddar, R. N. Bhowmik, and I. Panneer Muthuselvam. Disorder induced magnetism and electrical conduction in la doped $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite. *J. Appl. Phys.*, 108:103908:1–8, 2010.
- [55] E. I. Samuel and V. S. Bai. Seebeck coefficient study on Mn-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 59:7178–7183, 1999.
- [56] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Cap.2. Theory of electrons in a non-crystalline, 3. Phonons and Polarons. 4. The Fermi Glass and the Anderson Transition*. Oxford University Press, 1979.
- [57] J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity. Cap.3. Thermoelectric Properties of Metals and Semiconductors*. Springer, 2010.
- [58] Z. Yang, F. Lin, P. Hung, and C. Liu. Type controlled thermoelectric properties in tin selenide fabricated using room-temperature synthesis and hot pressing. *J. Alloys and Compounds*, 889:4, 2021.

- [59] Said Boutiche. Variable Range Hopping Conductivity: Case of the non-constant density of states. presented at: Solar Energy Conference, Sharjah, UAE. Feb. 19-22 (2001)., 2001.
- [60] M. Pollak and B. Shklovskii. *Hopping Transport in Solids. Cap.5. The hopping thermopower (I.P. Zvyagin)*. North-Holland, 1991.
- [61] L. Lutterotti and S. Gialanella. X-ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens. *Acta Mater.*, 46:101–110, 1998.
- [62] K. Dieter Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley and Sons Inc., 2006.
- [63] P. M. Chaikin and J. F. Kwak. Apparatus for thermopower measurements on organic conductors. *Review of Scientific Instruments*, 46:218–220, 1975.
- [64] X.S. Wu, Wang F. Z, S. Nie, S. S. Jiang, J.S Liu, and L. Yang. The superconductive properties and crystal structure of $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Cu}_3\text{O}$ solid solutions. *Physica C*, 27:129–136, 1987.
- [65] k. Kinoshita, A. Matsuda, T. Watanabe, Ishii T., Shibata H., and Yamada T. Crystal structure and superconductivity in $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27:L1642–L1645, 1988.
- [66] M. Calamiotou, A. Gantis, I. Margiolaki, D. Palles, E. Siranidi, and E. Liarokapis. Phase separation, microstructure and superconductivity in the $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ compounds. *J. Phys.:Condens Matter*, 20:15, 2008.
- [67] G. Cordaro, A. Flura, A. Donazzi, R. Pelosato, F. Mauvy, C. Cristiani, G. Dotelli, and J. C. Grenier. Synthesis and characterization of praseodymium cuprates compounds as innovative and efficient oxygen electrode for IT – SOFCs. *ECS Trans.*, 91:1279, 2019.
- [68] B. Fisher, G. Koren, J. Genossar, L. Patlagan, and E.L. Gartstein. Variable range hopping in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, 176:75–79, 1991.

- [69] G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Koufoudakis, Ch. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale, and D. Niarchos. X-ray diffraction and infrared investigation of $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{R}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ compounds ($\text{R} = \text{Y}$ and lanthanides). *Physica C*, 254:44–62, 1995.
- [70] T.Kruaehong. Investigate oxygen content in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. *Advanced Materials Research*, 979:124–127, 2014.
- [71] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics*. Springer, 2006.
- [72] A. L. Solovjov and V. M. Dmitriev. Electrotransport and hall effect in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films. *Low Temp. Phys.*, 33:23–29, 2007.
- [73] M. Affronte, J.M. Triscone, O. Brunner, L. Antognazza, L. Mieville, M. Decroux, and Q. Fischer. Hall-effect studies in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 43:11484–11487, 1991.
- [74] G. Heine, W. Lang, R. Rossler, and J. D. Pedarnig. Anisotropy of the in-plane and out-of-plane resistivity and the hall effect in the normal state of vicinal-grown $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films. *Nanomaterials*, 11:675–684, 2021.
- [75] M. B. Maple, C. C. Almasan, C. L. Seaman, S. H. Han, K Yoshiara, M. Buchgeister, L. M. Paulius, B. W. Lee, D. A. Gajewski, R. F. Jardim, C. R. Fincher, Jr., G. B. Blanchet, and R. P. Guertin. Extraordinary behaviour of the $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ system. *Journal of Superconductivity*, 7:97–106, 1993.
- [76] Y. X. Jia, J. Z. Liu, M. D. Lan, and R. N. Shelton. Hall effect in the mixed state of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 47:6043–6046, 1993.
- [77] C. J. Liu, j. Gao, A. B.Kaiser, N.T. Kemp, J.E. Downes, and M. P. Staines. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ oriented thin films and magnetically aligned ceramic: measurement of anisotropic thermopower. *Physica C*, 278:143–148, 1997.

- [78] P. J. Ouseph and M. Ray O'Bryan. Thermoelectric power of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 41:4123–4125, 1990.
- [79] C. K. Subramaniam, M. Paranthaman, and A. B. Kaiser. Thermoelectric power and resistivity measurements on oxygen-annealed $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductors. *Phys. Rev. B*, 51:1330–1333, 1994.
- [80] G. C. McIntosh and A. B. Kaiser. Van hove scenario and thermopower behavior of the high- T_c cuprates. *Phys. Rev. B*, 54:12 569–12 575, 1996.
- [81] J. Crenossar B. Fisher and L. Patlagan. Resistivity and thermoelectric-power measurements of $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ up to 1200 k and an electronic-structure analysis. *Phys. Rev. B*, 43:2821–2827, 1991.
- [82] D. Shi, J. Krucpzak, M. Tang, N. Chen, and R. Bhadra. Oxygen diffusion and phase transformation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Journal of Applied Physics*, 66:4325–4328, 1989.
- [83] C.K. Subramaniam, M. Paranthaman, and A.B. Kaiser. Thermoelectric power and resistivity of bulk $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+y}$ superconductors and the effects of annealing. *Physica C*, 222:47–51, 1994.

Apéndice A

Difractogramas

Este apéndice presenta los difractogramas del sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $x=0.2-0.8$, que no se muestran en los resultados.

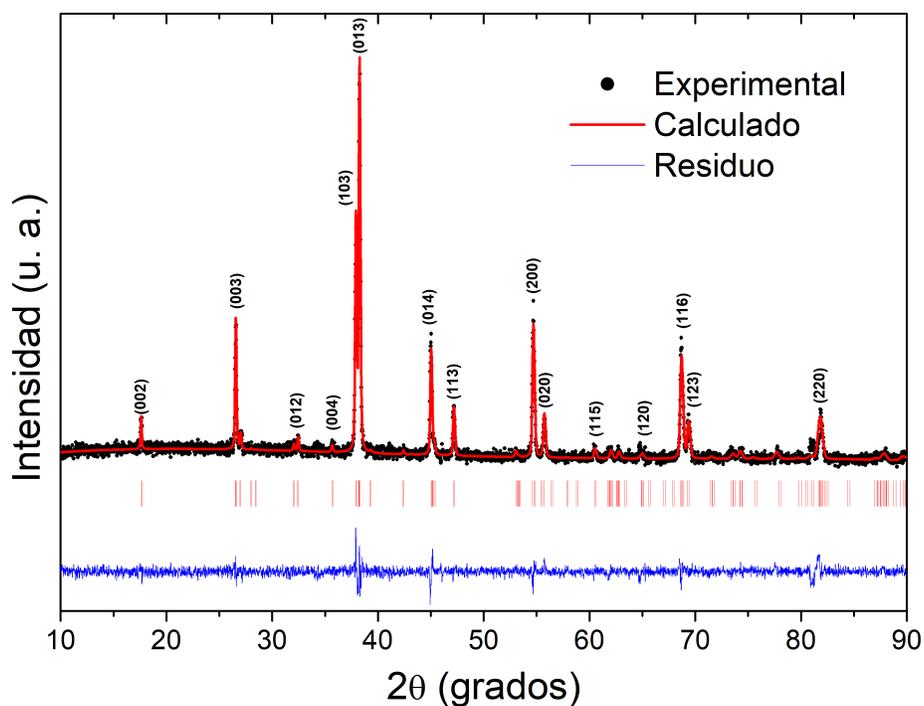


Figura A.1: Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.2$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte mas baja de la gráfica.

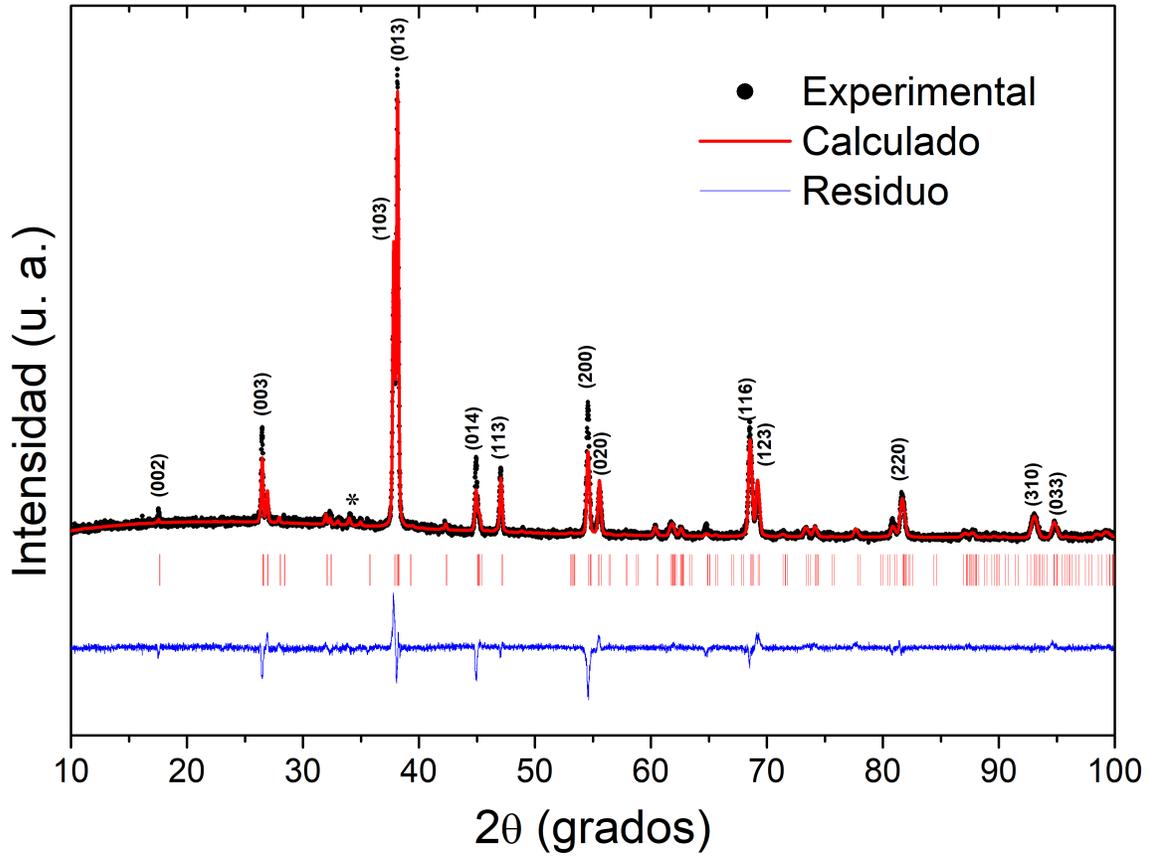


Figura A.2: Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_8$ con $x=0.4$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte más baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$).

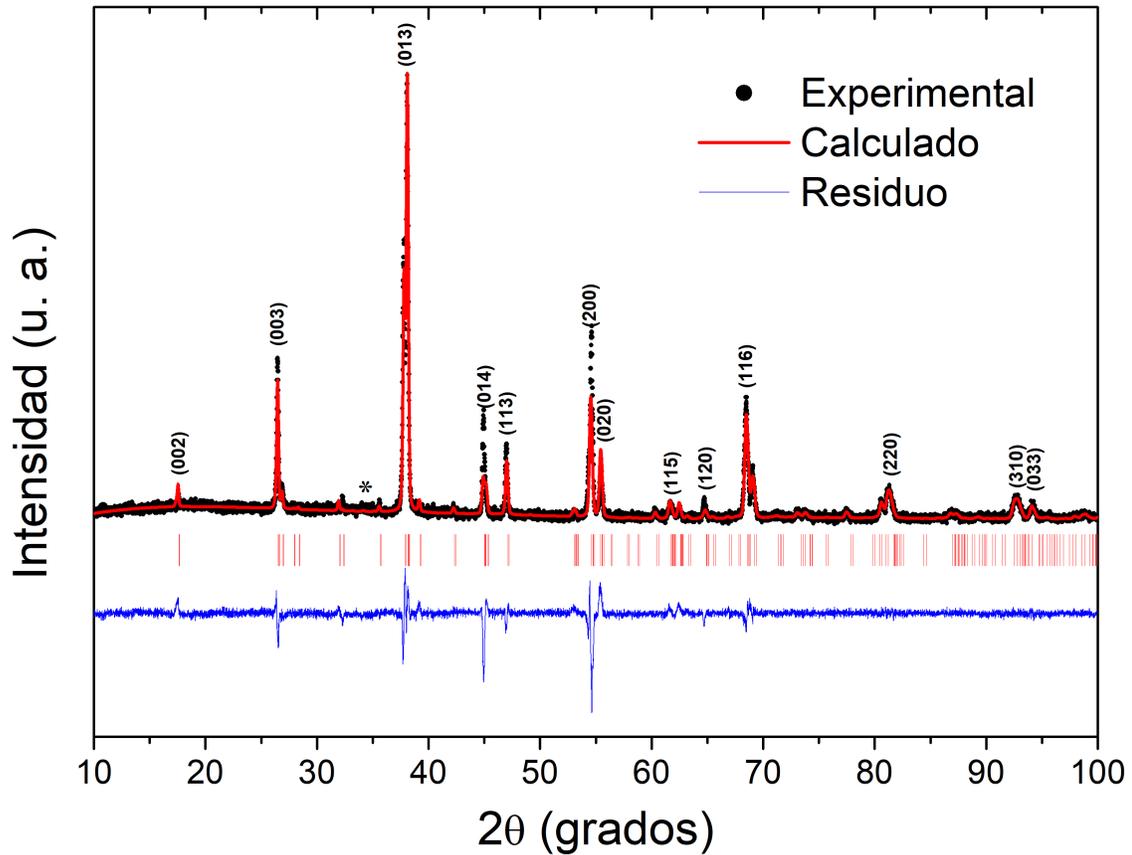


Figura A.3: Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.6$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte más baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$).

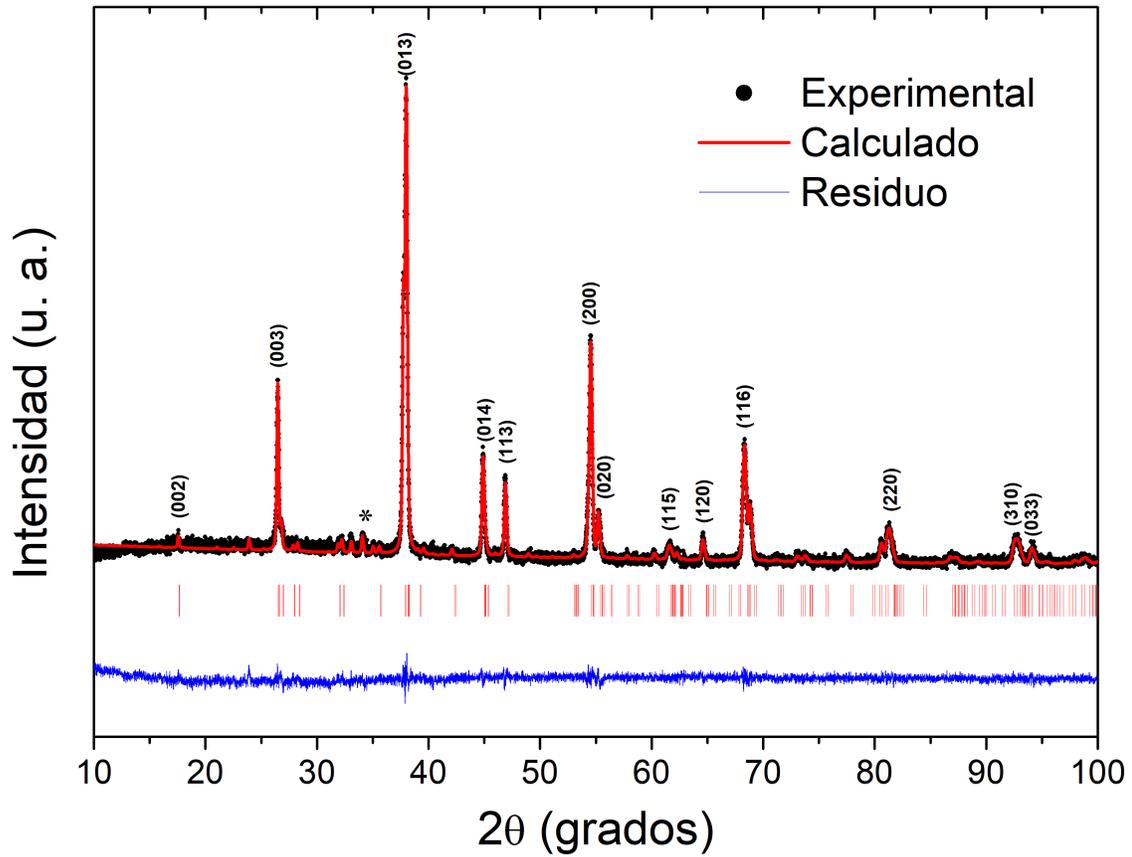


Figura A.4: Difractograma de rayos-X de la muestra $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_\delta$ con $x=0.8$ en donde se muestra el patrón experimental (puntos) el patrón calculado con el método de Rietveld (línea continua). En la parte inferior se presentan con barras verticales las posiciones de los picos de difracción reportados en la base de datos de Match. La diferencia entre el patrón medido y el calculado se observa en la parte más baja de la gráfica, el * indica los picos de difracción asociados con la fase minoritaria ($BaCuO_2$).

Apéndice B

Efecto del Oxígeno en Y123 y Pr123

Las figuras B.1 y B.2 presentan la influencia de la concentración de oxígeno en las curvas $\rho(T)$ de los casos extremos (Y123 y Pr123), respectivamente.

En la figura B.1 (Y123), se muestran las curvas de $\rho(T)$ Y123, se observa como el contenido de oxígeno influye de manera significativa en la resistencia a temperatura ambiente y en la temperatura transición T_c . Lo que resulta congruente con lo reportado [13, 82, 14]. Al comprar la temperatura de transición metal-superconductor que se presentan en la figura B.1, con los casos reportados en donde se ha determinado el contenido de oxígeno, se puede hacer una estimación de la cantidad de oxígeno que tiene cada muestra [70, 14]. En la tabla B.1 muestran los valores estimados de T_c .

Tabla B.1: Estimación del contenido de oxígeno δ para el compuesto Y123. Tiempo de oxigenación al que se sometió la muestra. Temperatura crítica T_c .

tiempo (h)	$\approx T_c$ (K)	$\approx \delta$
4	88	0.2
24	89.80	0.09
44	90.3	0.04
60	91.5	0.02

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es una fase caracterizada por un contenido de oxígeno que varía en el rango $0 \leq \delta \leq 1$. A medida que varía el contenido de oxígeno, δ , el estado de oxidación promedio del Cu varía y esto es responsable de la variación en las propiedades eléctricas. Cuando $\delta = 0$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) es un superconductor con $T_c \approx 90$ K.

Con el aumento de δ , T_c disminuye, y la composición $\delta = 1$ es un semiconductor sin evidencia de superconductividad a la mínima temperatura a la cuál se ha conseguido medir. Por lo tanto, el control del contenido de oxígeno es fundamental para optimizar las propiedades superconductoras [1].

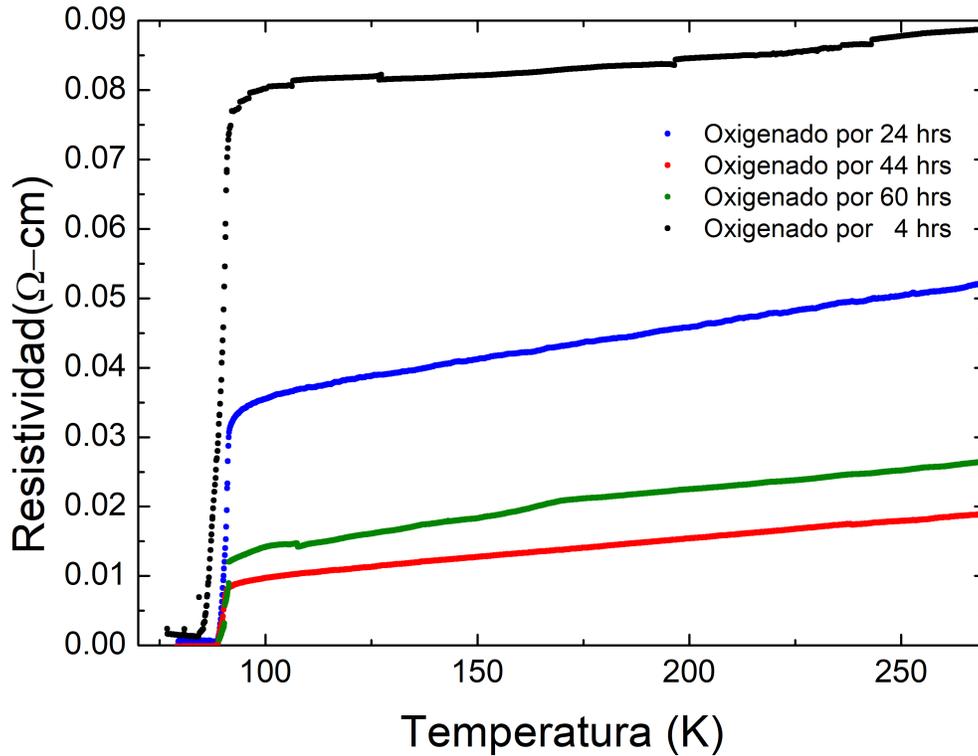


Figura B.1: Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, con distintos tiempos de oxigenación.

El caso del Pr123, figura B.2, se observa como al igual que en Y123 la oxigenación influye de manera significativa en la resistividad de la muestra, siendo congruente con lo reportado [15, 7], notando la importancia de la oxigenación en este tipo de sistemas. La muestra de Pr123 se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de argón para reducir el contenido de oxígeno, lo que produjo un aumento en la resistencia y en la termopotencia, en congruencia con lo reportado [83, 67].

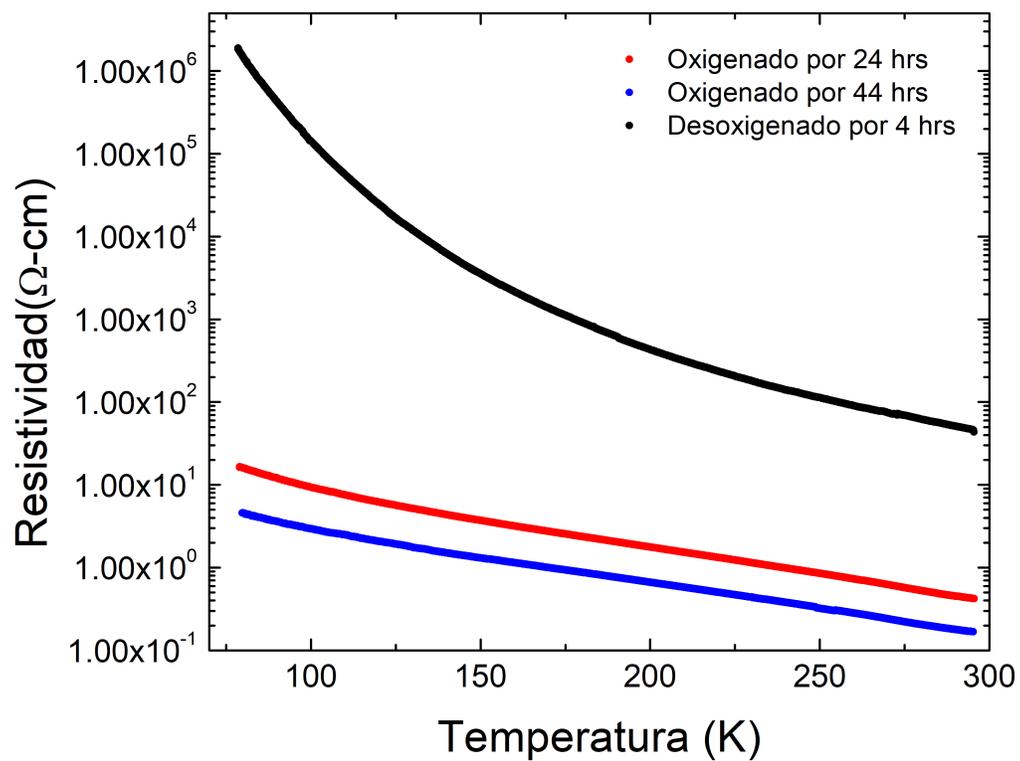


Figura B.2: Resistividad eléctrica en función de la Temperatura para $\text{PrBaCu}_3\text{O}_{7-y}$, con distintos tiempos de oxigenación.