

3
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DEL PODER TERMOELECTRICO
EN EL SISTEMA CERAMICO**



T E S I S

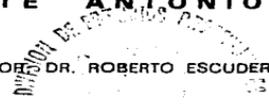
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

VICENTE ANTONIO PEREZ

ASESOR DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT



MEXICO, D. F.

FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ESTUDIO DEL PODER
TERMoeLECTRICO EN EL SISTEMA CERAMICO Pr Ca Ba Cu O
1-x x 2 3 7-d."

realizado por ANTONIO PEREZ VICENTE

con número de cuenta 8652201-6 , pasante de la carrera de FÍSICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario
Propietario
Propietario
Suplente
Suplente

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT
DR. RAFAEL ANGEL BARRIO PAREDES
DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ
M. EN C. RAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ
DR. DOROTEO MENDOZA LOPEZ

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dedicatoria

*Con el cariño de siempre a mis papás,
a mi hermana Rocío, a mis hermanos; Jesús, Jose Luis y Adán*

*A todas mis tías, primos, primas,
y a toda la familia que es inmensa.*

*A la familia Nahmad Molinari por su apoyo incondicional,
Salazar Newmann, de Caso Lozada, y a E. Rosso
por brindarme su amistad.*

A mi amiga Griet Samyn

*A mi novia Norma Angélica
A la familia García León con respeto y cariño.*

Contenido

1	Introducción.	1
1.1	Antecedentes históricos.	4
1.2	Fundamentos.	5
1.3	Efectos termoelectricos.	6
1.3.1	Origen electrónico.	10
1.3.2	Arrastre por fonones.	11
1.3.3	El concepto del poder termoelectrico absoluto.	12
1.3.4	Determinación del poder termoelectrico absoluto.	14
1.4	Modelos de propiedades termoelectricas.	15
1.4.1	Poder termoelectrico en metales nobles.	15
1.4.2	El modelo de Mott y Jones para metales normales.	19
1.4.3	Poder termoelectrico en semiconductores.	23
1.5	Superconductividad.	24
1.5.1	Superconductores cerámicos de alta T_c a base de cobre.	27
1.5.2	Estructura del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	29
1.5.3	Sustitución del itrio por tierras raras.	30
1.5.4	El poder termoelectrico en superconductores de alta T_c .	33
2	Sistema PrBaCuO.	37
2.1	Introducción.	37
2.2	El sistema $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	38
2.3	El sistema $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	44
3	Medición del poder termoelectrico.	47
3.1	Técnica experimental.	49
3.2	Dispositivo experimental.	50
3.2.1	Detalles experimentales.	57
4	Resultados experimentales y discusión.	59
4.1	Resultados experimentales.	59
4.2	Discusión.	71
5	Conclusiones	74
	Referencias	76

Agradecimientos

Deseo expresar mi más cordial reconocimiento al Dr. Roberto Escudero Derat, por su valioso e invariable estímulo, y por su gran interés en la elaboración y conclusión de esta tesis.

Así, como al Dr. Francisco Morales Leal por la lectura del texto y sus valiosas sugerencias, al M. en C. Alejandro Durán Hernández su eficiente y decidida colaboración.

Al Jurado Dr. Rafael Angel Barrio Paredes, Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez, M. en C. Raúl Wayne Gómez González, Dr. Doroteo Mendoza López por su valiosa ayuda en la minuciosa corrección del texto y sus valiosas aportaciones.

Al personal de la Biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales, particularmente a la Sra. Sara Jiménez Córtez, por facilitarme la obtención y la consulta de muchos de los libros y revistas necesarios para realizar este trabajo.

Al Ing. Fernando Silvar Gómez y al Sr. Manuel Saldaña Cañedo del Licuefactor del IIM por proporcionarme, el nitrógeno líquido necesario para los experimentos.

Al Departamento de estado sólido y criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo económico recibido. Finalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México por mi formación académica.

1 Introducción.

El poder termoeléctrico es una técnica sofisticada para estudiar, los mecanismos del transporte de carga en los sólidos, la dispersión de electrones y fonones, lo mismo que la superficie de Fermi en metales y aleaciones. En los conductores eléctricos la dependencia del poder termoeléctrico (TEP) con la temperatura proporciona información acerca del signo de los portadores de carga y de los mecanismos de conducción [1] .

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (T_c) ha generado un enorme interés sobre los óxidos cerámicos, especialmente por aquellos basados en cobre. En general, el estudio de los materiales cerámicos superconductores es de gran importancia, debido a que la temperatura crítica en algunos es muy superior a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. Por lo cual su aplicación tecnológica puede ser de gran relevancia.

Ha sido reconocido que los planos CuO_2 son la parte esencial para la superconductividad en los óxidos cerámicos superconductores de alta T_c basados en cobre, y que las propiedades de los nuevos cerámicos superconductores dependen sensiblemente de la concentración de los portadores de carga en los planos CuO_2 . En particular, las propiedades físicas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ están determinadas principalmente por el contenido de oxígeno y el "dopado" (impurificación) con cationes en diversos sitios de la estructura cristalina del sistema. En general, ciertos materiales pueden pasar de un comportamiento tipo aislante o semiconductor a metálico debido tan sólo al "dopado" de los mismos.

También en los superconductores cerámicos se observa que el TEP, como

función de la temperatura, es muy sensible a la variación en el contenido de oxígeno o a la cantidad y tipo de cationes "dopantes".

Así, en el sistema superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ conocido como [1:2:3], el material más estudiado y también mejor caracterizado, el itrio puede sustituirse completamente por un ión trivalente de las tierras raras. La familia de este sistema [1:2:3] presenta transiciones al estado superconductor a alrededor de 92 K. Sin embargo existen tres excepciones: Ce, Tb y Pr. Con cerio y terbio no se forma la estructura cristalina típica del sistema [1:2:3] y consecuentemente no esperamos que se comporten como los otros. Con praseodimio se forma la estructura, pero el sistema no exhibe un comportamiento tipo metálico ni características superconductoras: el sistema se comporta como un semiconductor.

Una interesante pregunta que surge es, ¿ por qué, si el $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a pesar de presentar la misma estequiometría en oxígeno y siendo isoestructural a la familia de compuestos $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con R = tierra rara o Y, éste no presenta propiedades electrónicas análogas ?. Esta pregunta ha motivado amplias investigaciones sobre el papel que juega el átomo de praseodimio en la estructura, y sobre la manera de como modifica las propiedades electrónicas de todo el sistema, responsables de los procesos de conducción electrónica.

Esta es una línea de investigación importante que a *grosso modo* puede aportar pistas a la comprensión de los mecanismos que promueven la superconductividad de alta temperatura, y a la obtención de nuevos materiales.

La sustitución de R^{+3} por calcio divalente, introduce un desbalance de carga en la red; supone que la distribución de carga, y consecuentemente la concentración de portadores cambie notablemente.

La elección del átomo de calcio es muy atractiva, puesto que se ha observado que el átomo de calcio se incorpora en el sistema $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y preferencialmente en sustitución de R, hecho debido fundamentalmente a que los radios iónicos del calcio y R^{+3} son similares.

Con lo anterior en mente, esta tesis presenta los resultados de un estudio sistemático del comportamiento del poder termoeléctrico y la resistividad versus la temperatura, en una serie de muestras cerámicas policristalinas de la solución sólida $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.30$.

Tiene como objetivo el estudio del papel que tiene el átomo de calcio en las propiedades electrónicas del sistema.

La tesis se estructura de la siguiente manera:

El capítulo 1 presenta, en la primera parte, algunos de los conceptos básicos de los efectos termoeléctricos, en la segunda parte se tratan y discuten las características físicas de los sistemas superconductores, incluyendo los materiales de alta T_c .

El capítulo 2 ofrece tanto una revisión acerca del sistema $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, como una descripción detallada de la solución sólida $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y sistemas relacionados.

En el capítulo 3 se detalla ampliamente el procedimiento experimental utilizado. Destaca la técnica de medición del poder termoeléctrico.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos y analizamos las propiedades de transporte electrónico. Se discute la influencia del átomo de calcio en este sistema.

Finalmente en el capítulo 5, presentamos las conclusiones obtenidas en este trabajo, así como posibles estudios futuros.

1.1 Antecedentes históricos.

La teoría fundamental de los efectos termoelectricos no fue establecida por un solo hombre y de una sola vez, sino por varios científicos trabajando en un período de muchos años comenzando con Alessandro Volta, quien concluyó en 1800 que la electricidad que causaba el tirón de las ancas de rana, que Luigi Galvani había observado, era debido al contacto de dos metales diferentes. Esta conclusión era el antecedente del principio del termopar. Otros científicos como Thomas Johann Seebeck (1821), Jean Charles Athanase Peltier (1834), y William Thomson - (más tarde Lord Kelvin) - (1848-1854), observaron los efectos termoelectricos que hoy llevan sus nombres. En 1826 Antoine César Becquerel sugirió el uso del principio del termopar a la medición de temperatura. Sin embargo, el primer termopar fue contruido 60 años más tarde por Henry Le Chatelier. En la misma década, Jean Baptiste Joseph Fourier publicó su ecuación básica de conducción de calor (1821), George Simon Ohm descubrió su celebrada ecuación para la conducción eléctrica (1826), James Prescott Joule encontró el principio de la primera ley de la termodinámica y el importante efecto de calentamiento al paso de una corriente eléctrica (1840-1848), y Rudolf Julius Emmanuel Clausius anunció el principio de la segunda ley de la termodinámica e introdujo el concepto de entropía (1850).

La carrera por la licuefacción del helio inauguró un nuevo campo de investigación, la física de bajas temperaturas y el estudio del comportamiento de los materiales a estas temperaturas, llevó muy pronto a nuevos descubrimientos, como la superconductividad y la superfluidéz.

1.2 Fundamentos.

Los efectos termoeléctricos involucran interacciones entre la energía térmica y la energía eléctrica a través de cuerpos sólidos. La termoelectricidad concierne a la generación directa de una fuerza electromotriz (f.e.m.) por medios térmicos y esto significa someter un conductor a un gradiente de temperatura. Si tomamos un conductor y calentamos un extremo, los electrones en el extremo caliente, adquieren en general un incremento de su energía cinética relativo a los del extremo frío y se difunden hacia éste. Esta es esencialmente la manera en la cual el calor se transporta en un metal y está acompañado por la acumulación de la carga en el extremo frío, lo que origina una diferencia de potencial entre los extremos del material. Esta diferencia de potencial se incrementará hasta que un estado de equilibrio dinámico se establezca entre la difusión de los electrones debido al gradiente de temperatura y la repulsión electrostática causada por el exceso de carga en el extremo frío. Entonces el número de electrones por segundo que pasan a través de una sección transversal, normal al flujo, será igual en ambas direcciones, pero las velocidades de los electrones procediendo del extremo caliente serán más altas que las velocidades de los electrones que pasan a través de la sección del extremo frío. Esta diferencia asegura que hay una transferencia continua de calor (i.e. conducción térmica) bajo el gradiente de temperatura, sin transferencia de carga cuando el equilibrio dinámico ha sido alcanzado [2].

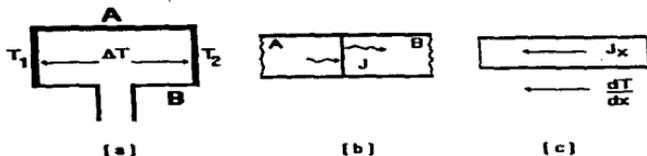


Figura 1: Los efectos termoeléctricos: (a) efecto Seebeck. (b) efecto Peltier. (c) efecto Thomson.

1.3 Efectos termoeléctricos.

Los efectos termoeléctricos más importantes son:

Efecto Seebeck. Si dos conductores eléctricos diferentes A y B se unen como se muestra en la figura 1 (a) y si las dos juntas son puestas a temperaturas diferentes T_1 y T_2 , una f.e.m. termoeléctrica se desarrollará en el circuito, la cual puede medirse con un voltímetro unido al conductor B.

El voltaje termoeléctrico V es proporcional a la diferencia de temperatura ΔT entre las dos juntas. La razón de cambio del voltaje con la temperatura

$$S_{AB} \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{dV}{dT} \quad (1)$$

se define como **poder termoeléctrico**, **termopotencia** o **coeficiente de Seebeck** S_{AB} . Aunque la aparición del voltaje requiere la presencia de dos conductores eléctricos diferentes, los efectos termoeléctricos están determinados por las propiedades intrínsecas de los conductores individuales. En efecto,

$$S_{AB} = S_B - S_A \quad (2)$$

donde S_A y S_B están en términos del poder termoeléctrico absoluto de los

conductores individuales A y B, dependiendo por lo general de la temperatura. El voltaje neto observado en B para una diferencia finita en T_1 y T_2 es

$$V_B - V_A = \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT. \quad (3)$$

Si T_1 es constante, entonces $V_B - V_A$ es una función de T_2 . Cuando esta función se determina por calibración contra un termómetro estándar, entonces el voltaje del termopar puede ser usado para medir temperatura o para controlar un interruptor.

Efecto Peltier. Cuando se hace pasar corriente a través de la unión termopar, el calor es absorbido o emitido según la dirección de la corriente (figura 1 (b)). Se encuentra que el calor de Peltier es proporcional a la corriente y se define como el calor reversible absorbido o emitido en la unión por unidad de tiempo y por unidad de corriente que fluye de A a B,

$$\frac{dQ_P}{dt} = \Pi_{AB} J \quad (4)$$

y donde Π es el coeficiente de proporcionalidad conocido como coeficiente de Peltier, por definición

$$\Pi_{AB} = \Pi_{BA}.$$

Efecto Thomson. Con referencia a la figura 1 (c), calentando un extremo de la barra, los extremos se cargarán y se desarrollará un voltaje a lo largo de la barra. Los electrones fluirán desde el extremo frío al caliente ya que irán del extremo negativo al positivo de la barra. Esto aumentará su energía potencial por la absorción de energía en forma de calor. Si se invierte el flujo de corriente, es decir, si pasa corriente eléctrica por la barra desde

el extremo caliente al frío, los electrones disminuirán su energía potencial emitiendo calor. Para obtener la producción y el flujo total de calor. Esta absorción o emisión de calor reversible, junto con el flujo de calor debido al gradiente térmico en la barra, debe sumarse a la pérdida de potencia o calor de Joule $J^2\rho$ (J es la densidad de corriente y ρ la resistividad de la barra). La absorción o emisión de calor recibe el nombre de efecto Thomson. La relación

$$\frac{dQ}{dt} = -\mu J \frac{dT}{dx} + J^2\rho \quad (5)$$

define el coeficiente de Thomson μ . Donde J y $\frac{dT}{dx}$ son la densidad de corriente y el gradiente térmico a lo largo de la barra, $\frac{dQ}{dt}$ es el calor emitido por unidad de volumen por segundo.

Los tres efectos termoeléctricos anteriores no son independientes entre sí; están relacionados a través de las denominadas relaciones de Kelvin:

$$\mu = T \frac{dS}{dT}$$

y

$$\Pi = TS.$$

Para deducir la primera relación, se combinará la segunda $\Pi = TS$ con consideraciones acerca de la conservación de la energía. Consideremos un termopar sometido a una diferencia de temperatura muy pequeña, dT . En la figura 1 (a) se representa el circuito del termopar. En una rama se inserta una batería de un voltaje tal que anule el voltaje Seebeck, haciendo que no fluya corriente. De acuerdo con la ecuación 3, la f.e.m. requerida de la batería es $V_B - V_A$. Consideremos ahora la transferencia de una unidad de carga a lo largo del termopar, y enumeremos las diversas transferencias de energía

que tienen lugar en el proceso. Cuando la carga atraviesa la unión fría, de B a A, se libera un calor Peltier Π_{AB} . A medida que la carga atraviesa la rama A del termopar, se absorbe el calor Thomson μdT . En cambio, despreciaremos el calor de Joule debido a que suponemos que la carga es transportada tan lentamente que el calor de Joule, que es cuadrático en la corriente, es despreciable en comparación con el calor Thomson, que es lineal en la misma. Al atravesar la unión caliente desde A a B se absorbe el calor de Peltier $\Pi_{AB}(T + dT)$. Al atravesar la rama B se libera el calor Thomson $-\mu dT$. Y al atravesar la batería se realiza una cantidad de trabajo igual a la f.e.m de la batería, o sea, $V_B - V_A$. Igualando la energía total con el trabajo realizado sobre la batería se obtiene

$$-\Pi_{AB}(T) + \mu_A dT + \Pi_{AB}(T + dT) - \mu_B dT = V_B - V_A. \quad (6)$$

Pero

$$\Pi_{AB}(T + dT) = \Pi_{AB} + \frac{d\Pi_{AB}}{dT} dT \quad (7)$$

de donde

$$\frac{d\Pi_{AB}}{dT} dT + (\mu_A - \mu_B) dT = V_B - V_A \implies \frac{d\Pi_{AB}}{dT} + (\mu_A - \mu_B) = S_B - S_A. \quad (8)$$

Finalmente, derivando la relación para el coeficiente de Peltier $\Pi = TS$, $\frac{d\Pi_{AB}}{dT} = S_B - S_A + T \frac{d(S_B - S_A)}{dT}$ y sustituyendo luego en la ecuación 8, se tiene que $T \frac{d(S_B - S_A)}{dT} = \mu_B - \mu_A$ es decir $\mu = T \frac{dS}{dT}$.

Dichas relaciones fueron desarrolladas por Kelvin sobre la base de argumentos termodinámicos. Los argumentos termodinámicos originales no son rigurosos, pero los mismos resultados pueden obtenerse de un análisis usando técnicas de termodinámica de procesos irreversibles. Este trabajo

se aparta de este tratamiento y se enfoca más al estudio de los fenómenos microscópicos.

Aplicaciones. Como se ha dicho en el efecto Seebeck, un voltaje se produce en un circuito hecho con dos conductores diferentes si las dos juntas se ponen a diferentes temperaturas. Este efecto es la base para la generación termoelectrica de electricidad. El voltaje en B en la figura 1(a) es la f.e.m. medida en un termopar común y es usado ampliamente para el control y medición de temperatura. En el efecto Peltier, cuando una corriente eléctrica fluye a través de un circuito hecho de dos conductores diferentes, una junta entre los dos conductores se enfría por lo cual la otra se calienta, dependiendo de la dirección del flujo de corriente, este efecto puede considerarse como el inverso del efecto Seebeck y es la base de la refrigeración termoelectrica.

1.3.1 Origen electrónico.

Los efectos termoelectricos están asociados a las desviaciones de la distribución de equilibrio de los portadores de carga; estas desviaciones se deben a un gradiente de potencial y a un gradiente térmico. Dichos gradientes producen "contribuciones de difusión" a los efectos termoelectricos. En particular la presencia de un gradiente de temperatura origina que la distribución de fonones en un sólido difiera de su valor de equilibrio: éstos son los fonones que contribuyen al flujo térmico. A su vez, la interacción entre los fonones y los portadores de carga alteran la distribución de dichos portadores.

El origen de los efectos termoelectricos puede entenderse también en términos del movimiento de electrones o huecos que portan la corriente eléctrica en un conductor. El TEP o el coeficiente de Seebeck es pequeño en la mayoría de los metales, típicamente de unos cuantos microvolts por Kelvin.

Los semiconductores, que no son buenos conductores ni buenos aislantes, tienen valores mucho más grandes del coeficiente de Seebeck, ubicándose en el intervalo de cientos a miles de microvolts por Kelvin. Se sabe que un material semiconductor se hace de tipo *n* (dando un exceso de carga negativa) por la adición de pequeñas impurezas que introducen un exceso de electrones en la estructura cristalina del semiconductor. De la misma manera la adición de una impureza que produce una deficiencia de electrones o huecos, da un material tipo *p* (con un exceso de cargas positivas).

El número de huecos y electrones es el mismo en el régimen intrínseco de un semiconductor. La concentración intrínseca de electrones a 300 K es $1.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ en el germanio y $4.6 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ en el silicio.

El número en exceso de electrones o huecos determinan la resistencia eléctrica de un material; a mayor concentración de portadores, una resistencia más baja. La resistencia en un semiconductor es mucho más alta comparada con la mayoría de los metales, puesto que contiene menos portadores de carga. La resistividad eléctrica del material intrínseco es $43 \Omega\text{cm}$ en el germanio y $2.6 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ en el silicio. A la temperatura ambiente, en cambio, la resistividad de un metal típico es del orden de $10^{-6} \Omega\text{cm}$. La densidad de portadores del cobre es de $\sim 5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$.

1.3.2 Arrastre por fonones.

Examinando la figura 1 (c), el calor fluirá desde el extremo con temperatura más alta, hacia el extremo de temperatura baja, produciendo un flujo de fonones. Las colisiones de los fonones con los electrones tienden a arrastrar a los electrones. Así, aparte de los electrones que por consideraciones de equilibrio, tienden a emigrar naturalmente hacia el extremo frío, el flujo de

fonones arrastrará un número adicional de electrones hacia allí. Este efecto se conoce como arrastre de portadores de carga por fonones. Como resultado, el TEP puede dividirse en: el TEP de difusión y el TEP por arrastre de fonones.

La contribución al TEP debida al arrastre por fonones es importante en la región de temperatura donde el número de fonones es mayor, esto pasa, para $0 \leq T \leq \frac{1}{3}\theta_D$, donde θ_D es la temperatura de Debye. Los electrones se ven dispersados por los fonones y cuanto más elevada sea la temperatura, más fonones existen y, por consiguiente, más procesos de este tipo se producen. Así, el efecto de arrastre da lugar a un crecimiento del TEP, sólo a bajas temperaturas. A temperaturas altas la dispersión de fonones por fonones restablece rápidamente la distribución de equilibrio de estos y el efecto de arrastre desaparece.

1.3.3 El concepto del poder termoeléctrico absoluto.

El *poder termoeléctrico absoluto* S y el coeficiente de Peltier son propiedades intrínsecas y sus valores absolutos pueden obtenerse de la medición del calor de Thomson y de las relaciones de Kelvin.

Los superconductores debajo de su T_c , no muestran ningún efecto termoeléctrico. El voltaje termoeléctrico, se anula debido a que las partículas apareadas no encuentran resistencia en el material. Empleando dicha propiedad, consideremos un circuito formado por el material bajo investigación y un superconductor, para temperaturas debajo de la T_c del superconductor, el TEP en el circuito será igual al TEP absoluto del material bajo estudio. La elección de un superconductor como un material de referencia ideal, está limitada a temperaturas bajas. La T_c actual máxima en un superconductor

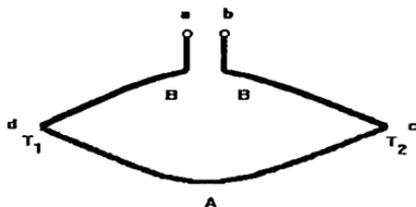


Figura 2: Circuito termoelectrico basico.

ceramico es de ~ 133 K.

La eleccion de Pb como material de referencia [3] en mediciones abajo de la temperatura ambiente, es conveniente por las razones siguientes: el TEP del plomo es relativamente pequeno (menor que $1 \mu V/K$), el material se purifica relativamente facil y aun asi, el TEP es insensible a pequenas trazas de impurezas. En la practica su uso esta limitado por su bajo punto de fusion, $327.4^\circ C$ y por la dificultad de hacer alambres muy delgados (las perdidas de calor a lo largo de alambres relativamente gruesos como los que se emplean en mediciones de conductividad termica, presentan inconvenientes serios). Por tanto se eligen otros materiales de referencia que puedan fabricarse en alambres muy delgados o soportar temperaturas altas, tales como: cobre (hasta $315^\circ C$), constantan-hierro (hasta $950^\circ C$, constantan (60% de cobre y 40% de niquel)), cromel-alumel (hasta $1200^\circ C$, alumel (94.5% de niquel, 2% de Al y Mn, 1% de Si, 0.5% de Co, cromel (90% de niquel y 10% de cromo)), etcetera.

1.3.4 Determinación del poder termoeléctrico absoluto.

Experimentalmente, es difícil determinar el poder termoeléctrico absoluto de un solo elemento. Por consiguiente, un dispositivo experimental típico consiste de un circuito termoeléctrico formado por el material bajo investigación A y el material de referencia B.

En la configuración de la figura 2, se tiene a los materiales A y B, unidos en sus extremos d y c; dichos extremos se ponen a las temperaturas T_1 y T_2 y en los extremos a y b se mide el voltaje termoeléctrico producido por el gradiente de temperatura en el par A, B: $\Delta V = V_b - V_a$. El voltaje termoeléctrico puede expresarse como

$$\begin{aligned}\Delta V \equiv V_b - V_a &= (V_b - V_c) + (V_c - V_d) + (V_d - V_a), \\ \int_c^b dV + \int_d^c dV + \int_a^d dV &= -\int_c^b S_B dT - \int_d^c S_A dT - \int_a^d S_B dT, \quad (9) \\ -\int_c^d S_B dT - \int_d^c S_A dT &= \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT\end{aligned}$$

recordando que el gradiente de temperatura y voltaje tienen signos opuestos i.e., $dV = -SdT$. De aquí, el S del par es $S_{AB} = S_B - S_A$. Claramente, si elegimos el material A tal que su TEP absoluto sea cero ($S_A = 0$), el TEP del par será entonces igual al TEP absoluto del material B. Notemos que la derivación anterior establece el signo del poder termoeléctrico. Tomando nuevamente $S_A = 0$, si el poder termoeléctrico de S_B es positivo, la junta del par que está a mayor temperatura tendrá un potencial más alto con respecto a la junta puesta a menor temperatura. Se obtiene entonces el valor del TEP absoluto del material bajo investigación.

1.4 Modelos de propiedades termoeléctricas.

Los conceptos físicos de los fenómenos termoeléctricos, mencionados anteriormente, están basados en propiedades termodinámicas que describen y relacionan los fenómenos termoeléctricos observados, pero que son incapaces de proveer un modelo cuantitativo del mecanismo electrónico involucrado. Basados en conceptos propios de la termodinámica, la física del estado sólido y la mecánica cuántica, se han creado modelos cuantitativos que tratan de explicar la naturaleza intrínseca del poder termoeléctrico.

1.4.1 Poder termoeléctrico en metales nobles.

Esta aproximación cuantitativa supone esencialmente el modelo del electrón libre y la ausencia de efectos magnéticos. El modelo explica el comportamiento del poder termoeléctrico en metales nobles, tales como el oro, la plata y el cobre.

Consideremos un conductor metálico normal en un gradiente de temperatura constante sin flujo de corriente eléctrica. Si el número de moles es constante, el incremento de la energía libre de Gibbs G está dado por

$$\Delta G = V \Delta P - S \Delta T \quad (10)$$

donde V es el volumen, P la presión, S la entropía y T la temperatura. A presión constante $\Delta P = 0$, la ecuación anterior se convierte en $\Delta G_1 = -S_1 \Delta T$, para el caso en que no hay flujo de corriente a través del conductor. Expresando la entropía en términos de la capacidad calorífica a presión constante, se tiene:

$$\frac{\Delta G_1}{\Delta T} = -S_1 = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P_1}}{T} dT$$

donde T_1 y T_2 definen el gradiente de temperatura en el conductor. Si se permite que la corriente fluya en el conductor, manteniendo el mismo gradiente de temperatura, el calor cambiará, y consecuentemente también su energía libre, por el efecto Thomson. De acuerdo con esto, la energía libre del conductor tendrá un gradiente expresado por

$$\frac{\Delta G_2}{\Delta T} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT.$$

La diferencia entre los gradientes de la energía libre puede definirse usando la diferencia en la capacidad calorífica como

$$\frac{dG}{dT} = \frac{\Delta G_1}{\Delta T} - \frac{\Delta G_2}{\Delta T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT. \quad (11)$$

Utilizando la capacidad calorífica a volumen constante en lugar de la capacidad calorífica a presión constante. Aunque C_P es la determinada experimentalmente, puede obtenerse una relación entre ambas capacidades. Partiendo de $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$ y $C_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P = (\frac{\partial(U+PV)}{\partial T})_P = (\frac{\partial U}{\partial T})_P + (\frac{\partial(PV)}{\partial T})_P$, en donde U es la energía interna y H la entalpía. La diferencial de $U = U(V, T)$ es $dU = (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV + (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT$, podemos escribir lo anterior como $(\frac{\partial U}{\partial T})_P = (\frac{\partial U}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_P + (\frac{\partial U}{\partial T})_V$. Se obtiene que $C_P - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + P](\frac{\partial V}{\partial T})_P$. Para un mol de gas ideal se tiene que $PV=RT$ y entonces $C_P - C_V = R$. En donde $R=8.314 \text{ J/mol.K}$. Si el volumen y la compresibilidad cambian sólo ligeramente como resultado de una variación de temperatura y que dicha variación es del orden de 10^{-4} a $10^{-5} \text{ cm}^3/^{\circ}\text{C}$. Entonces para la mayoría de los sólidos se tiene que $C_P \cong C_V$. Por consiguiente $\Delta C_P \cong \Delta C_V$ y por lo tanto

$$\frac{dG}{dT} \cong \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_V}{T} dT. \quad (12)$$

La capacidad calorífica de un metal normal puede aproximarse, para $T \geq \theta_D$ con la ecuación siguiente [4]

$$C_V \cong 3N_A k_B + A \frac{\pi^2 n N_A k_B^2 T}{2 E_F} \quad (13)$$

en donde A es un coeficiente de conducción (A toma en cuenta la masa efectiva térmica de los electrones), N_A el número de Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, n la valencia del metal y E_F la energía del nivel de Fermi. En el caso en el cual la corriente fluye en el conductor, a temperatura igual o mayor que la θ_D , la capacidad calorífica es $C_V \cong 3N_A k_B$. La diferencia entre éste y el caso anterior, está dada por

$$\Delta C_V \cong -A \frac{\pi^2 n N_A k_B^2 T}{2 E_F}. \quad (14)$$

Cuando se sustituye en la ecuación 12 del gradiente de energía libre y se le integra entre los límites $T_1 = 0$ y $T_2 = T$, una primera aproximación está dada por

$$\frac{dG}{dT} \cong -A \frac{\pi^2 n N_A k_B^2 T}{2 E_F}. \quad (15)$$

Por otra parte, si la diferencia en el gradiente de energía libre se considera debida sólo a las condiciones del flujo de corriente, y que tal flujo es esencialmente un proceso reversible por analogía con las celdas reversibles de la termoquímica, se tiene $\Delta G = -n \mathcal{F} \Delta E$ donde \mathcal{F} es el número de Faraday y ΔE es la f.e.m. a través de la celda. Debido a que $\mathcal{F} = N_A e$, la ecuación anterior puede escribirse como $\Delta G = -n N_A e \Delta E$; dividiendo ambos lados de la igualdad entre ΔT y tomando incrementos muy pequeños, la ecuación se puede expresar como

$$\frac{dG}{dT} = -N_A n e \frac{dE}{dT}. \quad (16)$$

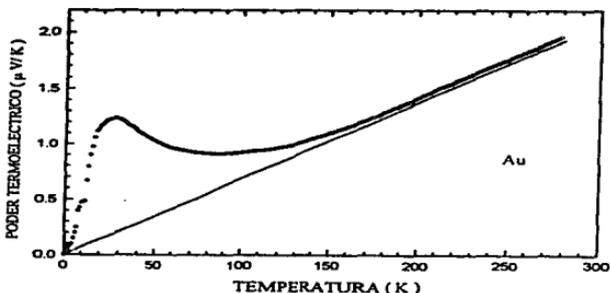


Figura 3: Poder termoeléctrico del oro.

Las ecuaciones 15 y 16 para los gradientes de la energía libre pueden igualarse para dar

$$-N_A n e \frac{dE}{dT} \cong -A \frac{\pi^2 n N_A k_B^2 T}{E_F}, \quad (17)$$

simplificando,

$$S = \frac{dE}{dT} \cong A \frac{\pi^2 k_B^2 T}{2 e E_F}. \quad (18)$$

Se obtiene de esta manera el poder termoeléctrico de un conductor metálico normal en términos del nivel de Fermi y de la temperatura (los otros factores son constantes para un material dado). De acuerdo con esto el poder termoeléctrico por difusión debería ser negativo e incrementarse linealmente con la temperatura. Para ciertas condiciones la única variable es la E_F . Los factores que afecten el nivel de Fermi lo harán consecuentemente sobre las propiedades termoeléctricas. La figura 3 muestra el comportamiento del poder termoeléctrico del oro [5] en función de la temperatura; la curva es muy similar para la plata y el cobre. Se ha sugerido que el pico a bajas temperaturas corresponde a la contribución al poder termoeléctrico del efecto por arrastre de fonones.

1.4.2 El modelo de Mott y Jones para metales normales.

Para entender el poder termoeléctrico en los metales es necesario un modelo más completo que el anterior. Que tome en cuenta las interacciones de los electrones y la red cristalina, la dispersión de los electrones con las impurezas y los fonones. El tratamiento de Mott y Jones de la termoelectricidad [6] es una aproximación mecánica cuántica.

Consideremos un conductor aislado, como uno de la figura 2, si los extremos se ponen a una diferencia de temperatura ΔT se desarrollará un gradiente de temperatura dT/dx . Simultáneamente están presentes; una corriente térmica y eléctrica. La teoría se basa sobre la suposición que las corrientes son tan pequeñas que el sistema puede considerarse localmente en equilibrio en cada punto del conductor.

Así, en una barra de sección transversal unitaria en un campo eléctrico F , por la cual circula una densidad de corriente eléctrica j , una densidad corriente térmica Q y existe un gradiente de temperatura $\partial T/\partial x$. La energía por unidad de volumen por unidad de tiempo de la barra es [7, 8]

$$U = F_x j_x - \frac{\partial Q}{\partial x}. \quad (19)$$

Las densidades de corriente eléctrica y térmica están dadas por $j = nev_x$ y $Q = n\varepsilon v_x$, donde n es el número de electrones, de carga e , con vector de onda k en el elemento $dk_x dk_y dk_z$, y v_x es la velocidad en la dirección x de un electrón en el gradiente de temperatura. El factor n está dado por $n = \frac{2}{h^3} f dp$, $p = \hbar k = (\frac{h}{2\pi})k$, es decir,

$$n = 2f \frac{dk}{(2\pi)^3} \quad (20)$$

en donde f es la función de distribución de Fermi-Dirac. Esta se expresa por la fórmula

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}. \quad (21)$$

en donde E es la energía de un electrón en el espacio k . Complementariamente, cuando un electrón se trata como un fenómeno ondulatorio $v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x}$ donde ω es la frecuencia angular (de período $T = 2\pi/\omega$, $\nu = 1/T = \omega/2\pi$). Cuando diferenciamos con respecto a k_x , la fórmula conocida de la mecánica cuántica para la energía $\mathcal{E} = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi}$,

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} = \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \omega}{\partial k_x} = h v_x. \quad (22)$$

Las ecuaciones para la densidad de corriente eléctrica y térmica pueden generalizarse por medio de las ecuaciones 20 y 22 para integrar n y v_x en el intervalo de energía de interés:

$$j = n e v_x = \int \frac{2f dk_x}{(2\pi)^3} \times e \times \frac{1}{h} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} = \frac{2e}{8\pi^3 h} \int \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} f dk_x \quad (23)$$

$$Q = n \mathcal{E} v_x = \int \frac{2f dk_x}{(2\pi)^3} \times \mathcal{E} \times \frac{1}{h} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} = \frac{2}{8\pi^3 h} \int \mathcal{E} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} f dk_x \quad (24)$$

Estas integrales están dadas en [9]. Para una mejor continuidad, aquí omitiremos los cálculos de las integrales. Observamos que las cantidades j y Q son evaluadas por integrales similares. La integral para j suma las contribuciones de todos los electrones, sobre todo el espacio del vector de onda en forma equivalente a $n e v_x$. La integral para Q suma la energía térmica en forma equivalente para $n \mathcal{E} v_x$. Se encuentra una primera aproximación para una expresión general del poder termoeléctrico absoluto de un conductor

$$S \cong \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \phi(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=E_F}. \quad (25)$$

Aquí $\phi(\mathcal{E})$ es la conductividad eléctrica en función de la energía. En su forma simple está dada por

$$\phi(\mathcal{E}) \cong C_1 \cdot \tau(k_x) \cdot N(\mathcal{E}) \quad (26)$$

siendo $\tau(k_x)$ el tiempo de relajación como una función del vector de onda k_x , y $N(\mathcal{E})$ la densidad de estados. Con ayuda de la ecuación siguiente [4] obtenemos

$$\sigma(\mathcal{E}_F) = \frac{n(\mathcal{E}_F)e^2}{m} \tau(\mathcal{E}_F).$$

Si e^2/m se toma como una constante en la ecuación anterior entonces $\sigma(\mathcal{E}_F) = C_2 \cdot n(\mathcal{E}_F)\tau(\mathcal{E}_F)$ eliminando la dependencia de $\tau(k_x)$ en la ecuación 26, ésta queda como

$$\phi(\mathcal{E})_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F} = \sigma(\mathcal{E}_F).$$

La fórmula 25 es aplicable donde no hay singularidades o cambios abruptos en la densidad de estados cerca del nivel de Fermi. La magnitud es proporcional a la densidad de estados en el nivel de Fermi. El término diferencial describe cuantos portadores de diferente energía E contribuyen a la conductividad $\sigma(\mathcal{E})$, es decir, la distribución de energía térmica transportada por los portadores de carga (del orden de $k_B T$) alrededor del nivel de Fermi.

De acuerdo con este modelo se espera que, *el poder termoeléctrico disminuya linealmente con la disminución de la temperatura.*

Si la derivada del logaritmo es negativa, el poder termoeléctrico por difusión será positivo. Si la derivada del logaritmo no tiene el valor igual a $\frac{2}{3}\mathcal{E}_F^{-1}$ solo diferirá en la magnitud, comparandola con el modelo del TEP en metales nobles. Si la derivada del logaritmo es función de la temperatura el TEP se desviará de la linealidad como función de la temperatura.

Se puede hacer una aproximación en un intervalo $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_F$, suponiendo que; el tiempo de relajación $\tau(\mathcal{E})$ es el mismo para todos los electrones de conducción, y que el parámetro x incluye los efectos de k_F en términos de $\tau(k_F)$. También podemos expresar la dependencia de la conductividad eléctrica con la energía en la forma $\sigma(\mathcal{E}) \cong cte \cdot \mathcal{E}^x$, cuando la relación anterior se sustituye en la ecuación 25, ésta se reduce a

$$S \cong \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\mathcal{E}_F} x = \frac{2.45 \times 10^{-2} T}{\mathcal{E}_F} x. \quad (27)$$

Cuando se escribe la conductividad $\sigma(\mathcal{E}) \cong n(\mathcal{E})e\mu(\mathcal{E})$ en términos de la densidad y movilidad de portadores, la ecuación 25 se transforma en

$$S \cong \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{N(\mathcal{E})}{n} + \frac{\partial \ln \mu(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}$$

Las ecuaciones 27 y 18 son similares, aquí, el parámetro es $x/3$ en vez de Λ . Experimentalmente se encuentra que $x = -\frac{3}{2}$ en los metales nobles, así que, para estos metales

$$S \cong -\frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{k_B^2 T}{e\mathcal{E}_F}. \quad (28)$$

Si se toma en cuenta la carga del electrón, la ecuación anterior es positiva.

El signo es otra característica importante del TEP. *Usualmente indica el signo de los portadores mayoritarios en un sistema metálico*, debido a que el TEP mide la caída del voltaje de los portadores conducidos térmicamente y por tanto el signo neto está dominado por el signo de los portadores mayoritarios. Para metales nobles se observa un TEP positivo cuando los portadores mayoritarios son electrones, sin embargo, los metales nobles con algunas impurezas metálicas, exhiben un TEP negativo. La superficie de Fermi compleja y los mecanismos de dispersión pueden invertir el signo del TEP.

1.4.3 Poder termoeléctrico en semiconductores.

Los electrones en un metal pueden considerarse como un gas de electrones libres que obedecen la estadística de Fermi-Dirac. En general en un semiconductor hay pocos electrones de conducción y estos obedecen a su vez, la estadística de Maxwell-Boltzmann. La energía para un semiconductor es $E = \frac{3}{2}kT$. La densidad de portadores es sensible a la temperatura, y de la forma $N \sim e^{-\frac{E_g}{kT}}$, donde E_g es la brecha de energía entre la banda de valencia y conducción.

En un semiconductor intrínseco el número de electrones y huecos es el mismo, entonces $S = 0$ si los electrones y los huecos tuvieran la misma movilidad. Las fuentes de S son: la diferencia de la movilidad, la energía cinética y la densidad de portadores de carga.

El TEP para un semiconductor [10] tipo p y tipo n se expresa por $S_{n,p} = \pm (\frac{k_B}{e})(2 - \frac{E_F}{k_B T})$. La ecuación anterior muestra que el TEP está relacionada directamente con la posición del nivel de Fermi. Los grandes valores del TEP en los semiconductores resultan del hecho que, el término de la energía es mayor que $k_B T$. El comportamiento de S en función de la temperatura es proporcional a T^{-1} . Así, como en los semiconductores, la conducción ocurre predominantemente cerca del borde de las bandas. A cierta energía relativa al nivel de Fermi, los portadores de carga que pueden excitarse térmicamente alrededor del nivel de Fermi no pueden contribuir a la conducción. El resultado es que, los valores del TEP para semiconductores intrínsecos son mayores que para los de los metales por un factor de 10^2 y los semiconductores extrínsecos lo son por un factor de 10^3 .

1.5 Superconductividad.

La historia de la superconductividad está ligada al logro de Heike Kamerlingh-Onnes en 1908 consistente en la licuefacción del último de los gases que no se había podido licuar; el helio. En el gran día de la licuefacción, Onnes constata, a una de las observaciones de los espectadores, que la superficie del líquido parece plana y el menisco del helio líquido es casi nulo. Esta observación olvidada, conduciría mucho después al descubrimiento de la superfluidez. Era perdonable, pues se festejaba allí una hazaña. Las mediciones realizadas por Onnes revelaban que la temperatura del helio líquido a presión atmosférica era de 4.2 K; a presión reducida, su temperatura disminuía a 1.7 K. En 1911, descubrió que la resistencia eléctrica del mercurio, caía repentinamente a cero cuando la muestra se enfriaba a 4.2 K, la temperatura del punto de ebullición del helio líquido. A este estado, en el cual el metal pierde su resistencia, Onnes lo llamó más tarde estado superconductor. Después observó que tanto, un campo magnético suficientemente fuerte como una corriente eléctrica suficientemente intensa restablecen la resistencia.

En los años siguientes fueron descubiertos muchos otros elementos metálicos que mostraban superconductividad a temperaturas muy bajas; en 1913 el plomo ($T_c = 7.2$ K) incluyendo aleaciones y compuestos, pasando luego al descubrimiento en el niobio ($T_c = 9.2$ K) la más alta temperatura crítica de todos los metales puros.

En 1933, Walther M. Meissner y Robert Ochsenfeld observaron otra propiedad distinta, tan importante como la resistencia cero del estado superconductor, el: diamagnetismo perfecto. Notaban que el flujo magnético es expelido del interior de la muestra cuando ésta se enfria por debajo de la

temperatura crítica en un campo magnético externo débil.

Siguiendo el descubrimiento del efecto Meissner, los hermanos Fritz y Heinz London propusieron, en 1934, el modelo de London, dicho modelo explicaba el efecto Meissner y pronosticaba una longitud de penetración λ_L . Esta es una profundidad de penetración característica del flujo magnético estático dentro de un superconductor, por la cual el interior de un metal puro superconductor expelle el flujo magnético (diamagnetismo perfecto). El flujo estático persiste dentro de una capa de espesor λ_L en la superficie de la muestra. La penetración disminuye exponencialmente desde la superficie del superconductor hacia el interior; sobre este espesor se establecen las corrientes inducidas por el campo, que se oponen a la penetración del flujo magnético.

En 1950, Vitaly Ginzburg y Lev Landau proponen una teoría fenomenológica intuitiva a menudo llamada "teoría macroscópica", para explicar la superconductividad. En 1957, Alexei Abrikosov estudió el comportamiento de los superconductores en un campo magnético externo y descubrió que se pueden distinguir dos tipos de materiales: superconductores tipo I y tipo II. Los tipos I son, en general, metales puros como el aluminio, el estaño o el indio. Los tipos II son generalmente aleaciones y más raramente metales particulares como plomo, mercurio y niobio. La diferencia entre los dos es fundamentalmente la siguiente: un superconductor de tipo I excluye el campo magnético aplicado (efecto Meissner) para todo campo inferior a un campo crítico H_c ; más allá de éste, el flujo magnético penetra completamente la muestra, aparece una resistencia eléctrica y se destruye el estado superconductor. Un superconductor tipo II excluye el campo magnético hasta un primer valor crítico H_{c1} ; luego se deja invadir gradualmente, que es lo que

se llama el "estado mixto", dado que la resistencia es siempre nula a pesar de la penetración parcial del campo. Una vez que el campo ha llegado a un segundo valor crítico H_{c2} , la penetración es completa y la superconductividad queda destruida. Gracias a la formación del llamado estado mixto, los materiales pueden seguir siendo superconductores en campos tan altos como 20 teslas. Los superconductores tipo II son, por consiguiente, los de mayor interés para obtener campos magnéticos intensos. Una de las originalidades de la teoría de Landau provenía de la existencia de una segunda longitud característica: la longitud de coherencia ξ . Esta longitud es una medida de la distancia dentro de la cual la concentración de los electrones superconductores no puede cambiar drásticamente, en un campo magnético con variación espacial. Así, es una medida de la extensión espacial mínima de una capa de transición entre el estado normal y el superconductor. Un cuerpo en estado mixto no pasa bruscamente de una fase normal a una fase superconductora. El paso se hace gradualmente, dentro de esta distancia característica llamada la longitud de coherencia. Tiene la ventaja adicional de proporcionar un criterio simple que permite distinguir entre los tipos I y II; si la longitud de coherencia es superior a la longitud de penetración, es de tipo I; en el caso contrario, es de tipo II.

Fröhlich [11] en 1950 y otros investigadores mostraron que la interacción electrón-fonón podría, bajo ciertas condiciones, conducir a una interacción atractiva entre electrones. Usando esta idea, Cooper [12] en 1956 demuestra que si se tienen dos electrones fuera de la superficie de Fermi (llena hasta la energía de Fermi E_F) que interactúan atractivamente, aunque la interacción sea todo lo pequeña que se quiera, el mar de Fermi de los electrones de conducción se hace inestable y se produce un estado ligado con momentos k

y spines opuestos, llamado par de Cooper.

En 1957, John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer [13] propusieron una explicación teórica microscópica completa de la superconductividad, que usualmente se refiere como la teoría BCS. La base de la teoría es la interacción de un gas de electrones de conducción con las ondas elásticas de la red cristalina. Ordinariamente los electrones se repelen unos a otros por la fuerza de Coulomb. Pero en el caso especial de un superconductor, a temperaturas suficientemente bajas, hay una atracción neta entre dos electrones para formar lo que se conoce como par de Cooper. Cuando un electrón se mueve por la red atómica, atrae hacia sí los iones positivos, creando localmente un aumento en la densidad de cargas positivas. De tal manera que otro electrón que pasa por la vecindad de esta región, es atraído hacia ella por el desbalance de carga positiva existente y junto con el otro electrón va a formar una pareja.

1.5.1 Superconductores cerámicos de alta T_c a base de cobre.

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica T_c ha generado un enorme interés en materiales cerámicos. En general, el estudio de estos materiales es de gran importancia, debido a que su temperatura crítica es alta (utilizando como refrigerante nitrógeno líquido en lugar de helio líquido) y, por consiguiente, a la gran cantidad de aplicaciones tecnológicas que se podrían derivar de estos materiales.

La historia contemporánea de la superconductividad comenzó en enero de 1986. George Bednorz y Klaus Alex Müller, investigadores de la IBM en Suiza, encontraron evidencia de superconductividad a ~ 30 K en cerámicas de $LaBaCuO$, fruto de su investigación sistemática en óxidos metálicos de

cobre y níquel. Esto llevó al descubrimiento de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ con $T_c \sim 38$ K. Aunque ellos no fueron los primeros en sintetizar un compuesto en este sistema [14], sí fueron los primeros en medir la resistencia del material hasta temperaturas cercanas al helio líquido y observar sus propiedades superconductoras. Después de las primeras confirmaciones, muchos grupos de investigación reprodujeron estos experimentos y comenzó una intensa búsqueda de materiales con temperaturas de transición superconductoras cada vez más altas.

En febrero de 1987, grupos de investigación en Estados Unidos, comandados por Maw-Kuen Wu y Paul Chu respectivamente, descubrieron la cerámica $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $T_c = 92$ K. Fue el primer superconductor descubierto con una T_c muy por encima de la temperatura del nitrógeno líquido. Al año siguiente fueron descubiertos óxidos a base de bismuto y talio, con $T_c = 110$ K y $T_c = 125$ K. Y muy recientemente, en 1993, óxidos a base de mercurio con $T_c = 133$ K.

Del gran esfuerzo experimental que dió como fruto superconductores nuevos, muchos investigadores notaron que el elemento estructural principal responsable de la superconductividad son los planos CuO_2 . La estructura común en estos superconductores es el apilamiento de perovskitas deficientes de oxígeno con algunos planos de CuO_2 . El significado físico de este hecho no es fácil de interpretar. Por lo general se tiene que, arriba de los 30 K, la más alta T_c se encuentra en materiales que contienen estos planos.

Como resultado de su estructura estos óxidos son anisotrópicos y, por consiguiente, reflejan una fuerte anisotropía en las propiedades superconductoras y de transporte. La presencia de planos CuO_2 y la valencia mixta del cobre determinan la mayoría de sus propiedades físicas y químicas.

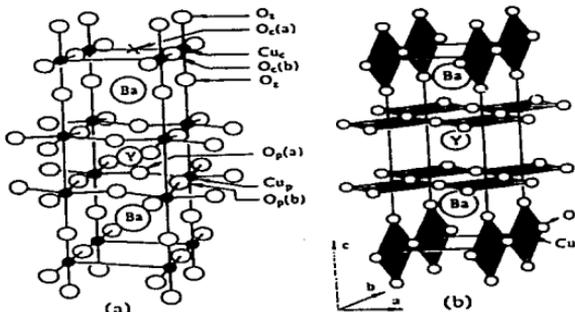


Figura 4: Estructura ortorrómbica del $YBa_2Cu_3O_7$. Con énfasis en (a) la posición de los átomos, y en (b) los poliedros de coordinación del cobre.

1.5.2 Estructura del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

En lo que sigue examinaremos con cierto detalle al sistema [1:2:3], ya que nuestro estudio se centrará en particular en esta clase de sistemas. La celda unitaria se muestra en la figura 4; el tamaño de la celda unitaria [15] a temperatura ambiente es aproximadamente

$$a = 3.8185 \text{ \AA}, \quad b = 3.8856 \text{ \AA}, \quad c = 11.68 \text{ \AA}.$$

Puede visualizarse como si fueran tres perovskitas apiladas a lo largo del eje c , notando que la triple perovskita ideal debería tener 9 átomos de oxígeno por celda unitaria; pero el [1:2:3] tiene de 6 a 7 átomos de oxígeno por celda unitaria. El itrio y el bario están en el centro de los cubos, los átomos de cobre se encuentran en las esquinas de los cubos y los cubos están apilados en una secuencia regular $CuO - BaO - CuO_2 - Y - CuO_2 - BaO - CuO$, donde los CuO son las cadenas de cobre oxígeno y los CuO_2 son los planos de cobre oxígeno. El oxígeno que se introduce al tratar al compuesto en

una atmósfera de oxígeno y de temperaturas del orden de 450°C, entra en la celda en la base de la estructura cristalina, entre dos celdas adyacentes. En este plano se forman las cadenas Cu-O. Los oxígenos que existen en la base, (en las cadenas) ocasionan una estructura tetragonal que es la fase aislante. Existen varios aspectos interesantes en esta estructura que merecen ser destacados; en primer lugar, como en el sistema *LaBaCuO*, aquí la composición implica la presencia simultánea, al menos formal, de iones Cu^{2+} y Cu^{3+} ; en estos materiales ni la carga ni los radios de los iones son magnitudes bien definidas, aunque es útil indicar en términos formales el estado de oxidación del ión. También es interesante observar la coordinación del cobre, que en este sistema se presenta en dos geometrías distintas, pirámide de base cuadrada y cuadrada plana. Se considera que las cadenas de Cu-O a lo largo del eje b contienen Cu^{+3} mientras que los planos de CuO_2 contienen Cu^{+2} . Por lo que se refiere a los otros cationes de la estructura, el Y está coordinado con ocho aniones y el bario con diez.

1.5.3 Sustitución del itrio por tierras raras.

Se observó que la sustitución del itrio por casi cualquiera de las tierras raras, aún modificando parámetros tan importantes como el volumen de la celda, la densidad, etcétera, prácticamente no cambia la temperatura de transición superconductora. No obstante, en el curso de la sustitución del itrio por las tierras raras, se observan tres fenómenos interesantes: la sustitución de Pr por Y es isoestructural al [1:2:3]; la sustitución da un material semiconductor y además, la sustitución del terbio y cerio no parece dar lugar a este tipo de compuestos. El cerio y el terbio tienen a diferencia de las demás tierras raras, una marcada tendencia hacia un estado de oxidación tetravalente.

Se ha encontrado que la evolución del volumen de la celda unitaria en el sistema $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ versus el cubo del radio iónico (índice de coordinación ocho) es perfectamente lineal. La existencia de dicha relación se interpreta como debida a un tipo de enlace predominante iónico. Por otra parte, todos los lantánidos se caracterizan por tener un estado de oxidación trivalente muy frecuente, en el que los estados $4f$ (de uno a catorce electrones) están fuertemente unidos al núcleo por lo que, en general no participan del enlace; en consecuencia estos iones se ajustan aceptablemente al modelo de esferas rígidas del enlace químico. Más aún, los iones de los lantánidos tienen el interés añadido de la denominada "contracción lantánida", una periódica reducción de su tamaño. Este enlace esencialmente iónico no parece jugar papel alguno en las propiedades superconductoras. El magnetismo de la tierra rara no afecta la superconductividad ni la T_c , en contraposición con la idea de competencia entre magnetismo y superconductividad, que se observa en los superconductores metálicos.

Sustitución del itrio por calcio.

Las propiedades físicas del $[1:2:3]$ dependen fuertemente del contenido de oxígeno en la celda unitaria y del "dopado" con cationes no isovalentes en el sitio de R. En particular el valor de la T_c puede controlarse con la variación del contenido de oxígeno, para una concentración menor que 6.5 es un semiconductor y a una concentración mayor que ésta, es un superconductor, con una T_c máxima del orden de 90 K. Con el "dopado" de calcio ocurre un efecto similar. El sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ deficiente de oxígeno, se transforma de un semiconductor a un superconductor con una T_c del orden de 50 K y sin embargo se observa que la T_c en el $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ disminuye con el incremento de calcio.

Miyatake et al. [16] reportaron otro comportamiento interesante en el superconductor $YBa_2Cu_4O_8$ ($T_c = 81$ K), observando que el "dopado" de calcio, incrementa la T_c hasta alrededor de 90 K. Este incremento ocurre con una sustitución de sólo un 10% de calcio en lugar de Y. Lo anterior muestra claramente como un incremento de la concentración de huecos por la sustitución de itrio trivalente por calcio divalente, aumenta la T_c .

Por otro lado, para el [1:2:3], Tokura et al. [17] proponen un modelo en el cual la concentración de huecos p en los planos CuO_2 determina la T_c . La carga catiónica total del sitio del itrio y el bario, en el [1:2:3] puede alterarse por la sustitución parcial del bario por lantano $Y(Ba_{1-y}La_y)Cu_3O_{7-\delta}$, o del itrio por calcio $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ estudiando el efecto sobre la carga promedio [Cu-O] o la valencia del cobre con los cambios del contenido de oxígeno. Este "dopado" produce muestras superconductoras y aislantes. De la existencia de las muestras aislantes (la celda contiene solo planos de CuO_2), concluyeron que: los huecos asociados con la carga promedio [Cu-O] entre dos planos de bario (región de las cadenas) están localizados, por tanto las cadenas son aislantes y proveen una reserva de carga aislada para los planos CuO_2 . Cuando el oxígeno es removido de las cadenas los átomos de cobre están en un estado de valencia +1 y la concentración de huecos para las cadenas es $y - 6.5$, la concentración de huecos para los planos es $\frac{1}{2}(y - 6.5)$, es decir, que p puede determinarse directamente del contenido de oxígeno. Sin embargo, la verificación de estas ideas son muy difíciles de lograr, ya que requiere de mediciones localizadas de la concentración de portadores, en los planos y en las cadenas.

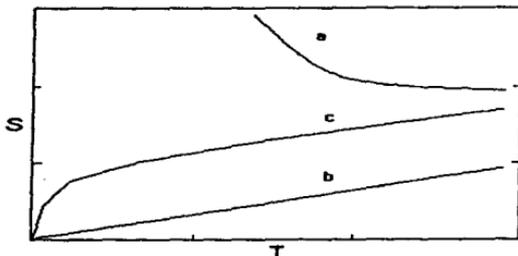


Figura 5: Comportamiento cualitativo del poder termoeléctrico para diferentes mecanismos de conducción, (a) semiconductor, (b) metal, (c) de salto de alcance variable (Variable Range Hopping).

1.5.4 El poder termoeléctrico en superconductores de alta T_c .

El objetivo de esta sección no es hacer una revisión de todas las familias de superconductores de alta T_c , sino mencionar las características más interesantes, reflejadas en las mediciones del poder termoeléctrico.

La importancia del gran esfuerzo experimental realizado en el acopio de datos del TEP en estos materiales, fue documentado en un artículo reciente [18]. Las interpretaciones del comportamiento del TEP se han relacionado de manera muy general con la estructura electrónica. En los superconductores cerámicos, el TEP muestra un comportamiento simple, aunque inusual, como función de la temperatura y de la concentración de huecos en los planos CuO_2 . Sin embargo se utiliza ampliamente la medición del TEP como una guía para conocer el signo de los portadores mayoritarios del material.

Nuestro análisis del poder termoeléctrico en función de la temperatura está relacionado con una imagen metálica, en donde las contribuciones al TEP se deben principalmente a la difusión de los portadores de carga S_d y al arrastre de éstos por fonones S_p , es decir $S = S_d + S_p = AT + BT^{-1}$.

El TEP de difusión para metales está dado por la ecuación 25, cuyo comportamiento deberá tender linealmente a cero cuando $T \rightarrow 0$, lo cual es aproximadamente cierto cuando se suprime el pico por arrastre por fonones a bajas temperaturas. En la figura 5 se observa cualitativamente este comportamiento y puede compararse con el comportamiento del poder termoeléctrico correspondiente a mecanismos de conducción diferentes.

Por otro lado, todos los óxidos superconductores tienen una densidad de portadores típica de 10^{21}cm^{-3} la cual es dos ordenes de magnitud menor respecto de los metales. Por otro lado, en los semiconductores típicos corresponden valores grandes del TEP, y estos materiales tienen una baja concentración de portadores.

En general, la magnitud del TEP en los superconductores cerámicos es de $\sim 5 \mu\text{V}/\text{K}$ a $50 \mu\text{V}/\text{K}$. El signo del TEP es positivo, pero no siempre, lo que es consistente con el signo positivo, resultado de las mediciones del efecto Hall en la mayoría de los superconductores cerámicos (Iye et al. en [19]). El signo del potencial de Hall es una prueba del tipo de portador de carga. Si sólo existen huecos o electrones, como en los metales simples, el número de Hall da la concentración de portadores por el volumen de la fórmula. En el [1:2:3] el número de Hall es de tipo p y está en función de la temperatura. Otra prueba de laboratorio a la mano es el potencial termoeléctrico, que estudiaremos más adelante. Salvo algunas anomalías, el signo del TEP determina el signo de los portadores de carga. El TEP positivo sugiere que los portadores de carga son huecos.

Por ejemplo, parte de la discusión en la interpretación del TEP en el sistema superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, se debe al signo y a su dependencia de la temperatura. Varios estudios han correlacionado el signo del TEP

con variaciones en el contenido de oxígeno [20, 21, 22], debido a esto se ha sugerido necesaria una imagen de multiportadores para el [1:2:3].

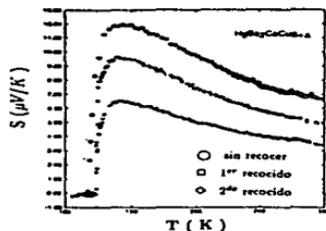
En las gráficas de la dependencia del TEP con la temperatura, ver la figura 6 (d). Se observa la ocurrencia de un pico (o un mínimo cuando el TEP es negativo) en el intervalo de $T_c < T < 150$ K. Las mediciones de conductividad térmica y difusividad térmica muestran un pico cerca de la T_c y se ha interpretado como una evidencia de la importancia de la interacción electrón-fonón, en favor de una interpretación de la contribución al TEP por arrastre de fonones.

El signo del TEP en el [1:2:3] en el estado normal es positivo para una alta concentración de oxígeno. El TEP es pequeño para muestras con un valor bajo de δ y cuando la estequiometría de oxígeno es todavía menor, el signo del TEP cambia a negativo, como se observa en la figura 6 (d).

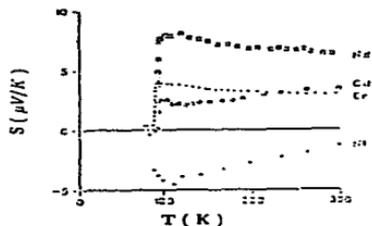
En el sistema [1:2:3] "dopado" con tierras raras, el comportamiento que se observa es una disminución lineal del TEP con la temperatura. El TEP en los superconductores cerámicos a base de bismuto y talio se aproxima a un comportamiento lineal con la temperatura. En donde, la pendiente de estas curvas es negativa. La figura 6 muestra mediciones de poder termoeléctrico en algunas de las familias de superconductores cerámicos de alta T_c .

Las diferencias en el comportamiento del TEP, reportados para muestras de una misma familia, pueden atribuirse, a las variaciones en la estequiometría del oxígeno y las muestras.

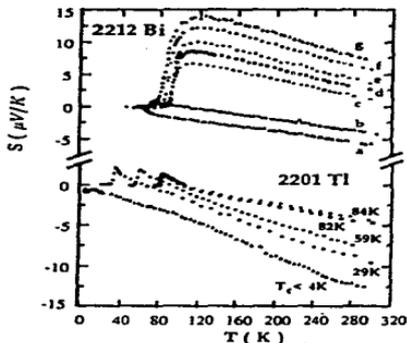
En estos materiales, de una estructura electrónica compleja, el TEP no tiene una dependencia tipo metálica en función de la temperatura y el signo de los portadores de carga es positivo o negativo.



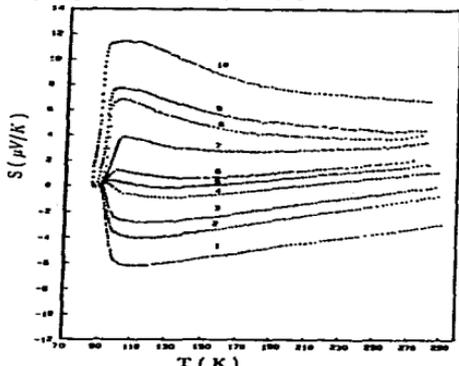
(a).- Efecto del recocado en oxígeno sobre el poder termoeléctrico $S(T)$ de una muestra de Hg-1212 [73].



(b).- Muestras cerámicas policristalinas de $R-Ba_2Cu_3O_{7-x}$, en donde R es Nd, Gd, Er, y el [1:2:3] "dopado" con níquel [18].



(c).- Poder termoeléctrico versus la temperatura del $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ y el $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+\delta}$ con varias δ . Para el $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, los valores relativos de δ son 0.077, 0.051, 0, 0.01, -0.07, -0.025, y -0.035 (± 0.005) para las curvas a, b, c, d, e, f, y g [72].



(d).- Variación del poder termoeléctrico en función de la temperatura para el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, con contenido de oxígeno diferente. El contenido de oxígeno $7-x$ para la curva 1 es 7... 6.98, 6.91, 6.93, 6.91, 6.90, 6.86, 6.81, 6.83, ... para la curva 10 es 6.81 [20].

Figura 6: Poder termoeléctrico en compuestos cerámicos superconductores de alta T_c a base de cobre. Su comportamiento no es de tipo metálico ni semiconductor.

2 Sistema PrBaCuO.

Los estudios sustitucionales de cationes isovalentes o aliovalentes en los superconductores cerámicos de alta T_c , son una de las áreas más importantes y vigorosas en la investigación de los mecanismos que generan superconductividad [23, 24, 25].

2.1 Introducción.

En el sistema $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, tales estudios han partido de la sustitución del sitio catiónico de R por un elemento de las tierras raras. (Donde $R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.$) Su reemplazo completo se obtiene sin afectar notablemente la $T_c \sim 92$ K, salvo las excepciones ya mencionadas. La nula influencia de estas sustituciones en la T_c , sugiere que hay una interacción pequeña entre el ión de la tierra rara y los portadores de carga en estos compuestos. Entonces, aunque el sitio de R es muy importante en la formación de la estructura cristalina. Su contribución principalmente iónica al enlace no es probablemente esencial para la superconductividad.

Sin embargo, el efecto del praseodimio en el $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, es que la T_c disminuye con el aumento de la concentración x de Pr, y la superconductividad se suprime para $x \sim 0.55$. Si el praseodimio suprime la superconductividad, explicaría la supresión de la T_c , pero no explicaría que a $x \sim 0.55$ este sistema es un aislante.

La sustitución de calcio en el mismo sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ induce una transición al estado superconductor. La medición de la resistividad, para ciertas concentraciones de Pr, revela una disminución monotónica en la T_c cuando la concentración de calcio aumenta.

2.2 El sistema $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

El $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que es el material origen en este estudio, es muy interesante debido a la ausencia de un comportamiento tipo metálico y superconductor, al contrario del comportamiento superconductor de los otros [1:2:3]. Para tratar de explicar las propiedades que exhibe este sistema, se han efectuado muy recientemente extensas y detalladas investigaciones con el objetivo principal de conocer los mecanismos que inhiben su superconductividad.

Las medidas magnéticas en el sistema con $\delta \approx 1$ muestran que la temperatura de ordenamiento antiferromagnético (T_N), es alrededor de 17 K [26]; en comparación la temperatura T_N para los otros R[1:2:3] es mucho menor [27]. El momento magnético para iones libres de Pr^{+4} y Pr^{+3} es $2.54\mu_B$ y $3.58\mu_B$ respectivamente, los valores obtenidos ajustando la ley de Curie-Weiss a los datos de susceptibilidad magnética, son $\sim 2.5\mu_B$ a $2.8\mu_B$, resultado que favorece al estado base del Pr^{+4} . También se observa dicho ordenamiento antiferromagnético, en el calor específico [28, 29], el coeficiente del calor específico es del orden 250 mJ/mol K^2 .

En contraste con una variedad de medidas espectroscópicas de alta energía [29] que sugiere un estado trivalente para el Pr , un estudio de análisis estructural del Pr[1:2:3] por difracción de neutrones [30] estima la valencia del praseodimio como ~ 3.5 .

Estudios de conductividad óptica y aniquilación de positrones [31, 32] muestran que las cadenas $Cu - O$ en el Pr[1:2:3] tienen un comportamiento tipo metálico como en el [1:2:3]. Por otra parte, modelos teóricos [33, 34] proponen que la hibridación $Prd - O2p_x$ remueve los huecos de los planos CuO_2 pero sin perturbar las cadenas $Cu - O$.

Los estudios de difracción de rayos X en monocristales de $\text{Pr}[1:2:3]$ ortorrómbico y en el $\text{Pr}[1:2:3]$ tetragonal [35], como en muestras policristalinas encontraron al $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ estrictamente isoestructural con sus homólogos superconductores que contienen R^{+3} ; la tendencia estructural, incluyendo el volumen de la celda unitaria, la distorsión ortorrómbica y la distancia del enlace $\text{Pr} - \text{O}$, lo mismo que la separación de los planos CuO_2 , está completamente de acuerdo con sus homólogos superconductores. Asimismo, el comportamiento del praseodimio en el $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ es cristalograficamente como el Pr^{+3} (radio 1.126\AA como en el Pr_2O_3 [36]).

Un estudio de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría [37, 38] en diferentes atmósferas encontró que alrededor de 300°C , las muestras policristalinas de $[1:2:3]$ producen una anomalía endotérmica y una pérdida de peso; en cambio, el $\text{Pr}[1:2:3]$ muestra una anomalía exotérmica y un incremento de peso.

Una característica que hace la diferencia entre este compuesto y el $[1:2:3]$ es la manera en que dicho oxígeno está distribuido en la base de la celda unitaria. Así, en lugar de tener ocupadas totalmente dos de las cuatro posiciones de oxígeno posible, están ocupadas las cuatro pero de manera estadística, lo que hace que la simetría sea tetragonal para el $\text{Pr}[1:2:3]$ y ortorrómbica para el $[1:2:3]$. Falta aún por aclarar la relación de dichos oxígenos en la base del $\text{Pr}[1:2:3]$ con los planos CuO_2 .

El estudio de las propiedades electrónicas, como la resistividad y magnetoresistencia en películas delgadas, propone una coexistencia del transporte de carga con características aislantes y metálicas [39].

Las mediciones de la conductividad térmica [40] del $[1:2:3]$ y el $\text{Pr}[1:2:3]$ en fase aislante muestran una similar y fuerte dependencia de la estequiometría

del oxígeno.

Debajo de la temperatura ambiente, el TEP del Pr [1:2:3] ha sido medido en muestras policristalinas por Gonçalvez et al. [41] y López-Morales et al. [42] y en películas delgadas, por Liu et al. [43]. Recientemente, Fisher et al. [44] reportaron casi los mismos resultados del TEP que los obtenidos en esta tesis. Los resultados de las mediciones de magnetoresistencia y magnetización [45] en un monocristal de Pr[1:2:3] sugieren que la hibridación de los orbitales del Pr con los orbitales de la banda de conducción es la responsable de sus propiedades aislantes.

Una posible explicación del comportamiento tan singular del $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ puede encontrarse en la valencia del Pr, se sabe que existen óxidos del Pr en valencia mixta Pr_6O_{11} ($Pr^{+3.7}$), en trivalentes Pr_2O_3 (Pr^{+3}) o en tetravalentes PrO_2 (Pr^{+4}). Por consiguiente, si el Pr se encuentra en un estado tetravalente, en el $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ estequiométrico ($\delta = 0$) no hay exceso de carga positiva arriba de los valores iónicos nominales de sus constituyentes (Ba^{+2} , Cu^{+2} , O^{-2}) que den lugar a la conducción metálica y la superconductividad [42].

La hipótesis del Pr tetravalente (o en valencia mixta) es decir el llenado de huecos en los planos CuO_2 en el sistema, presenta una explicación simple inmediata, y razonable de la ausencia de propiedades superconductoras y metálicas.

Otro punto de vista pone al Pr como trivalente y propone una explicación relacionada a la localización directa de los huecos en los planos CuO_2 , que se debe a la influencia de una fuerte hibridación de los electrones 4f del Pr sobre los electrones de los planos CuO_2 . Por esto, las propiedades superconductoras y el comportamiento tipo metálico se destruyen.

Sin embargo, se observa experimentalmente que la sustitución de Pr en el sitio de la tierra rara R en el sistema $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ disminuye gradualmente la T_c a cero, y suprime la superconductividad para $x > 0.5$ [46]. El comportamiento de la resistividad en el estado normal muestra una transición metal-aislante a $x = 0.5$. Así, el Pr se sustituye en estos materiales sin afectar la estructura ortorrómbica pero suprimiendo la superconductividad. Este comportamiento tendría que presentarse hasta $x = 1$. Es decir, el comportamiento de la resistividad está en contraposición a la interpretación simple de la valencia mixta para el Pr.

La transición al estado superconductor o la disminución de la T_c en función de la concentración de praseodimio podría modelarse por procesos de percolación. [47, 48].

Muchas de las discusiones relacionadas a la supresión del estado superconductor del [1:2:3] por la sustitución de Pr, se han centrado en su valencia y aunque en particular la supresión de la superconductividad por Pr en sistemas como el del [1:2:3] es bien conocida [49, 50], el origen de este efecto no está bien comprendido. Hasta la fecha es una investigación abierta. Basados principalmente en estudios experimentales y teóricos, se han propuesto varios modelos que incluyen los siguientes efectos:

- La reducción de la concentración de huecos debido a la valencia mayor que +3 del Pr [51, 52].
- Efecto de rompimiento de pares [53]. El magnetismo del ión praseodimio rompe los pares Cooper, siguiendo el modelo de Abrikosov-Gor'kov [54].
- Hibridación [33, 34].

El primero sugiere que el efecto dominante del *Pr* en estos sistemas es la reducción de la concentración de huecos. En este mecanismo de llenado de huecos, se supone que la valencia del *Pr* es significativamente mayor que +3, tetravalente o en un estado mixto; y que el exceso de carga de los electrones removidos por los iones del *Pr* llena huecos en los planos CuO_2 , destruyendo así la superconductividad. Esto ha sido sugerido principalmente por las mediciones de susceptibilidad magnética. Si no hay portadores de carga (huecos) en estos planos, no habrá superconductividad ni comportamiento metálico.

El segundo modelo conocido como de rompimiento de pares por impurezas magnéticas, se deriva de la dependencia de la T_c de la concentración de *Pr*, que puede seguir un modelo tipo Abrikosov-Gor'kov. (Aunque dicho modelo no predice la transición metal-aislante observada.)

El último modelo propone que el principal efecto físico de la supresión de la T_c con el incremento de *Pr*, es una fuerte hibridación de los orbitales $4f$ del *Pr* con los orbitales $2p$ del oxígeno y $3d$ del cobre en los planos CuO_2 , induciendo la localización de estos huecos móviles y por tanto suprimiendo la superconductividad.

Una evidencia de esta hipótesis se encuentra en la dependencia de la T_c de la presión [55]: al aumentar la presión sobre el material (entre 0-20 kbar), hay un traslape mayor de los orbitales en el material, incrementando la concentración de portadores, y por tanto la T_c .

Así, los sistemas $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ han sido objeto de investigaciones para revelar el papel que juega el ión *Pr* en la supresión de la superconductividad. Se ha debatido mucho si esto se debe a un efecto de llenado, o a la localización de huecos, o a un efecto magnético de rompimiento de pares, o a una mezcla de los dos.

En ambos sistemas las investigaciones continúan en la búsqueda de un modelo que explique de manera cuantitativa los mecanismos que inducen superconductividad de alta temperatura crítica.

El estudio del origen físico de la supresión de la T_c , o el aumento de ésta puede proporcionar información importante sobre los mecanismos que generan la superconductividad en estos materiales.

Se aborda ahora el estudio del sistema cerámico $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.
Centraremos nuestra atención en las propiedades físicas, y enseguida en la medición del poder termoelectrónico.

2.3 El sistema $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

La sustitución de cationes no isovalentes en los superconductores cerámicos basados en cobre es de gran interés, porque se espera que la distribución de carga, y consecuentemente la concentración de portadores, varíe considerablemente.

La sustitución de un catión trivalente por uno divalente introduce un desbalance de carga en la red. La elección del átomo de calcio por ejemplo es muy atractiva, pues se ha observado que el átomo de calcio se incorpora en el sistema $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, preferencialmente en sustitución de R. Este hecho, se debe fundamentalmente a que los radios iónicos del calcio y de R^{+3} son similares. Así, los efectos de la sustitución en el material, son apreciables desde el punto de vista electrónico.

Para el caso del $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, suponemos que se tienen dos procesos de incrementar la concentración de los portadores de carga en los planos CuO_2 . El primero es con una estequiometría de oxígeno alta y el segundo consiste de la sustitución del Pr por Ca para una estequiometría del oxígeno fija.

Se espera que tal sustitución genere huecos y que así, se logre contrarrestar los efectos negativos atribuidos a la presencia del ión praseodimio. La idea básica de esta sustitución es entonces incrementar la densidad de portadores y observar los cambios que resulten en las propiedades de transporte. Por otro lado, el "dopado" con calcio podría proveer una prueba a las hipótesis de la valencia del ión praseodimio.

Como antecedente de la investigación en este sistema, Takita y Ohshima [56] observaron por vez primera las propiedades eléctricas (resistencia, efecto Hall) del $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $0 \leq x \leq 0.4$. Dicho estudio no encontró

indicios de superconductividad.

Infante et al. [57] estudiando la resistividad eléctrica en el sistema $Pr-Ba_{1-x}Ca_xCu_3O_{7-\delta}$ observaron que la resistividad disminuye cerca de un orden de magnitud, con una concentración de calcio del 20%, aunque no observaron superconductividad en dicho estudio.

Sin embargo, Norton et al. [58] reportaron una transición al estado superconductor en películas delgadas de $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a alrededor de de una $T_c \sim 40$ K. Argumentando que el "dopado" con calcio transporta huecos a los planos CuO_2 , con la hipótesis de que, en el sistema $Pr[1:2:3]$, los huecos son localizados por una fuerte hibridación entre los estados $4f$ del ión praseodimio y los de los planos de cobre, por lo que esta localización se compensa con la introducción de huecos a los planos CuO_2 . Si el rompimiento magnético de los pares de Cooper fuera la única causa de la supresión de la la superconductividad, es difícil explicar como el "dopado" con calcio, que no es un ión magnético, puede compensar esto.

Existe la posibilidad de que el Ca^{+2} sustituya la posición del Ba^{+2} , como lo han reportado Infante et al. y Norton et al. [57, 58]. Atribuyen a esta sustitución, un desorden local de corto alcance en la estructura, ya que los efectos sobre los campos cristalinos y sobre las propiedades estructurales son notables en estos compuestos [59].

Recientemente, Norton et al. [60] reportaron nuevamente estudios estructurales y de transporte en películas delgadas de $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; las películas delgadas epitaxiales con $0.3 \leq x \leq 0.5$ exhiben propiedades superconductoras. Aunque se introduce desorden a estos niveles de sustitución de calcio se obtiene para $x \geq 0.4$ suficientes huecos para inducir superconductividad en bulto.

Debe notarse que aparentemente ni el "dopado" con calcio, ni la disminución de la concentración de Pr, puede compensar completamente la supresión de la T_c por Pr. Debe invocarse otro mecanismo diferente a la localización de huecos.

El resultado de obtener superconductividad en el sistema de películas delgadas es importante y sorprendente, ya que las muestras en bulto de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ exhiben un comportamiento tipo aislante. Fisher et al., Yang et al. y Nagarayan et al. [61, 62, 63], estudiando el mismo sistema en muestras policristalinas y películas delgadas, no encontraron evidencias de superconductividad. Este estudio corrobora el mismo resultado.

K.I. Gnansekar et al. [64] reportaron propiedades superconductoras en el sistema $M_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ con (M=Lu,Tb,Th) con $T_c=12$ K-45 K en películas delgadas crecidas por ablación de laser. Recientemente K.I. Gnansekar et al. [65] reportaron nuevamente propiedades superconductoras en el sistema $Lu_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en muestras en bulto y películas delgadas, recocidas en atmósfera de argón y de oxígeno.

Los experimentos de Norton y Gnansekar apoyan el punto de vista, de que el ión del praseodimio tiene una contribución substancial en la localización o llenado de huecos. Por tanto, en la supresión de la superconductividad en el Pr[1:2:3]. Muestran además claramente que esta supresión puede compensarse principalmente con un apropiado "dopado" con Ca.

En suma, la información existente sobre el sistema bajo estudio es escasa; llenar en parte este vacío es una pequeña contribución de este trabajo. A la fecha no se ha reportado superconductividad en muestras cerámicas policristalinas en el sistema $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Este estudio aporta las primeras mediciones de poder termoeléctrico en dicho sistema.

3 Medición del poder termoeléctrico.

Entre las propiedades de los superconductores cerámicos de alta T_c a base de cobre, la habilidad de conducir calor y el transporte de carga son muy importantes. El poder termoeléctrico es una propiedad física que describe muy sensiblemente ambas propiedades; su medición en los superconductores cerámicos proporcionará información tanto de los los portadores de carga, como de los procesos de dispersión de éstos.

El análisis de los datos de la medición del poder termoeléctrico, especialmente su dependencia de la temperatura, da información sobre el tipo de portadores mayoritarios, el tipo de mecanismo de conducción, la densidad y movilidad de los portadores de carga, y su dispersión. La magnitud del poder termoeléctrico y el comportamiento en función de la temperatura $S(T)$, permite en la mayoría de los casos, distinguir el mecanismo característico del transporte de carga en el material.

Entre las técnicas de medición de las propiedades del transporte electrónico, (como la resistividad, el efecto Hall, y la conductividad térmica) el poder termoeléctrico es relativamente simple de medir.

Para la medición del poder termoeléctrico, existen varios métodos que dependen fundamentalmente del material; estos se ajustan a las propiedades térmicas y eléctricas del material. En general, las mediciones del poder termoeléctrico están basadas en dos métodos básicos, mejor conocidos como el integral y el diferencial. De la ecuación 9 se tiene que

$$\Delta V = V_h - V_c = \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT$$

derivando la ecuación anterior se obtiene

$$\frac{d(\Delta V)}{dT_2} = S_{AB}(T_2) = S_B(T_2) - S_A(T_2)$$

En el método integral la temperatura T_1 de un extremo del material se mantiene fija, y ΔV se mide como función de T_2 . De la ecuación de $S_{AB}(T_2)$, entonces S_B (de la muestra) puede deducirse si A es un material de referencia. Mientras que un extremo de la muestra está a cierta temperatura fija, (en un baño criogénico, 4.2 K para el helio líquido o 77 K para el nitrógeno líquido) se eleva la temperatura en el otro extremo por medio de un calefactor, dentro del intervalo de temperatura que se desea investigar. Se obtiene una gráfica de voltaje contra temperatura, esta curva se trata numéricamente para hacer una curva continua, y se mide la pendiente en el valor deseado de T_2 . Por lo regular, este método se utiliza más frecuentemente en los metales, con muestras en forma de alambres largos.

En el método diferencial al contrario, las muestras utilizadas pueden elegirse entre barras, discos o cilindros pequeños. Donde el gradiente de temperatura debe ser pequeño para que S_A y S_B , no cambien sustancialmente en el intervalo de temperatura de la medición. Al mismo tiempo, debe generar un voltaje que pueda medirse con la precisión deseada.

Este método diferencial se utiliza ampliamente, para formas en bulto de materiales de alta T_e , como monocristales y muestras cerámicas policristalinas. Así, las características de las muestras utilizadas en este estudio indujeron naturalmente la elección de este método, como se describirá con más detalle a continuación. Usando dicho método, el poder termoeléctrico se ha medido desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta la temperatura ambiente.

3.1 Técnica experimental.

Experimentalmente, el TEP del material se mide con respecto al del oro como material de referencia. La muestra se pone entre dos láminas de cuarzo con los alambres de oro pegados en los extremos de la muestra (figura 7). Dos calefactores planos colocados sobre las láminas de cuarzo generan un gradiente de temperatura que se alterna lentamente en estos extremos. El gradiente de temperatura se mide con un termopar diferencial mientras que la temperatura del sistema se determina con un diodo de silicio.

La determinación del poder termoeléctrico es simplemente la razón entre el termovoltaje desarrollado en los extremos de la muestra y en el termopar diferencial; entre el gradiente de temperatura aplicado en los extremos de ésta. En este método diferencial, el gradiente de temperatura se alterna lentamente entre los extremos de la muestra. Se conoce el TEP absoluto del termopar diferencial y el de los alambres de oro. La contribución de los alambres de oro al TEP se sustrae de la medición.

Las variables de interés son la temperatura del sistema T , el voltaje ΔV inducido en la muestra y el voltaje ΔU inducido en el termopar diferencial, por el mismo gradiente de temperatura ΔT .

Esta propiedad de transporte se mide sin corriente eléctrica pasando a través de la muestra. Ya que el TEP se mide a circuito abierto; sin corriente no hay pérdidas resistivas y ni calentamiento de Joule, ni enfriamiento y calentamiento de Peltier en las juntas del termopar. Se mide la magnitud del gradiente de temperatura en los extremos y no la distribución del gradiente en el material. Debido a esta característica, es claro que el TEP no está limitado por la resistencia de contactos y no depende de los parámetros geométricos de

la muestra, en contraste por ejemplo con la determinación experimental de la resistividad eléctrica. Esta es una ventaja importante en el caso de muestras cerámicas policristalinas, donde podrían estar presentes algunos defectos o una porosidad indeterminada.

Otra ventaja es que este método dinámico de medición elimina significativamente los dos problemas experimentales principales que se presentan en las mediciones del TEP: la medición y el control del gradiente de temperatura en la muestra, y el poder termoelectrónico parásito en el circuito de medición.

Así, es una prueba extremadamente útil para investigar los mecanismos de transporte de carga intrínsecos del material.

3.2 Dispositivo experimental.

El arreglo experimental empleado en las mediciones del poder termoelectrónico fue construido con base en la idea de Chaikin y Kwak [66, 67]. Tiene esencialmente un reservorio térmico y una pantalla de radiación. En la figura 7 se muestra en mayor detalle el arreglo experimental para las mediciones del TEP por el método diferencial. El reservorio térmico es la base para el sistema de medición y está formado por un bloque de cobre de alta conductividad libre de oxígeno. A través de este bloque pasan todos los conductores, termalizándose así a la misma temperatura y evitando la generación de termovoltajes parásitos. Se coloca en la parte plana del bloque, una lámina de baquelita de $24 \times 20 \times 40 \text{ mm}^3$ como sustrato, sobre la que se adhieren dos láminas de cuarzo de $0.5 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$ simétricamente separadas a 5 mm. Sobre los extremos de las láminas de cuarzo se adhieren unas laminillas delgadas de oro que mejoran la homogeneidad térmica en dichos extremos. Dos calefactores planos colocados sobre las placas de cuarzo generan el gradiente

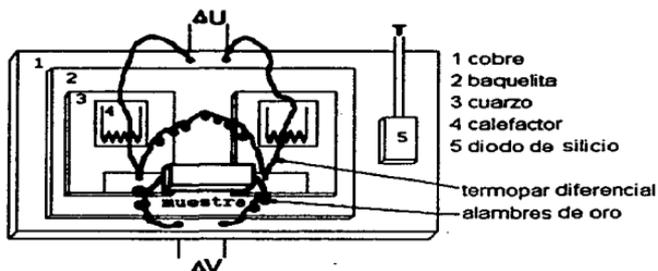


Figura 7: Portamuestras de medición del poder termoeléctrico.

de temperatura. El gradiente de temperatura y la temperatura del sistema se mide como ya he mencionado. El voltaje inducido por el gradiente de temperatura se mide directamente en los dos alambres de oro pegados en los extremos de la muestra. El contacto térmico entre los componentes se hace con barniz Oxford (GE 7031) que tiene entre sus propiedades, un fuerte amarre mecánico, buena conductividad térmica y es un aislante eléctrico excelente. En conjunto, dicho reservorio térmico está a su vez pegado a una masa cilíndrica de cobre de dimensiones relativamente grandes, que sirve como sumidero térmico y mantiene una distribución homogénea de temperatura en el sistema y la pantalla de radiación; por consiguiente durante el experimento se mantiene el equilibrio térmico.

Se ha cuidado el montaje del termopar diferencial de cromel-oro (0.07% Fe) y de los alambres de oro (99.999% de pureza). Las juntas del termopar fueron pegadas sobre las laminillas de oro, en el tope de las placas de cuarzo, mediante barniz y una capa intermedia de papel de arroz, mejorando la conductividad térmica entre las juntas del termopar y los alambres de oro en los extremos de la muestra. Al mismo tiempo se tiene un excelente aislamiento

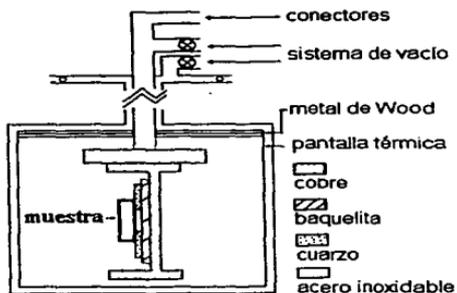


Figura 8: Crióstato para el sistema de medición del poder termoeléctrico.

eléctrico. La separación de las juntas del termopar del lugar del montaje es de 2 mm . Para su anclaje térmico los alambres de oro y los alambres del termopar diferencial fueron soldados sobre postes de cobre inmersos en el bloque; no hay contacto eléctrico entre el termopar, los alambres de oro y el bloque de cobre. Aunque el contacto térmico del termopar diferencial es bueno, no es el óptimo. Esto se debe a la separación de las juntas del termopar de los extremos de la muestra (un arreglo que nos permite de manera fácil montar y desmontar solamente las muestras en los alambres de oro). Esta construcción, combina un fuerte acoplamiento térmico y una rápida respuesta térmica con un aislamiento eléctrico alto.

Las muestras cerámicas utilizadas en los experimentos se cortan en barras rectangulares con dimensiones aproximadas de $8 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$. Sus formas no son relevantes en la medición, pero sí aseguran, una rápida respuesta térmica y un fácil manejo en su montaje. Dichas muestras se pegan sobre las laminillas de oro usando pintura de plata (Electrodag 502).

Variación del poder termoeléctrico con la temperatura.

Para obtener una estabilidad térmica de la muestra con sus alrededores,

es importante que la regulación de la temperatura en el sistema se haga a través del reservorio térmico y que la variación de la temperatura en éste sea lenta. Para satisfacer lo anterior, todo el sistema se localiza dentro de una cámara de vacío. Además, el vacío permite aumentar o disminuir la tasa de enfriamiento en el sistema durante el experimento; las presiones de trabajo utilizadas son del orden de 20 militorr. La cámara se cierra por medio de una aleación con bajo punto de fusión (metal de Wood). Esta cámara metálica plateada sirve como pantalla térmica, eliminando eficientemente la entrada de calor por radiación y minimizando la conducción térmica de la muestra con sus alrededores. Se espera que todo el calor generado por los calefactores fluya a través del extremo de la muestra al reservorio térmico en el otro extremo; esto permite variar lentamente la temperatura en el sistema.

La cámara está soportada por tubos de acero inoxidable con baja conductividad térmica y en el extremo opuesto de ella se localizan los pasamuros de los alambres y las válvulas del sistema de vacío. Cuando la cámara se suspende en la cámara interior de un dewar de nitrógeno líquido, el sistema de vacío puede evacuar la cámara del sistema y la cámara interior del dewar. El sistema se enfría llenando el dewar de nitrógeno o helio líquido. La tasa de enfriamiento o calentamiento del dewar no es mayor que 0.3 K/min. De esta manera logramos variar la temperatura de $\sim 60 - 300$ K, con gran estabilidad térmica para cada una de las medidas efectuadas.

El equipo para generar el gradiente de temperatura tiene una fuente de poder de 12 volts y un generador de funciones; ambos alimentan de corriente a los calefactores. Un rectificador de media onda (divisor de señal) divide la señal en dos, con una diferencia de fase de 180° y con la frecuencia que se indica en el mismo generador de funciones. Una de las señales llega

primero a un calefactor y después al otro, de tal forma que un extremo de la muestra se calienta mientras que el otro extremo no. La corriente de los calefactores puede regularse proporcionando el valor deseado de ΔT . Se utiliza una señal senoidal o cuadrada, que se alterna lentamente a una frecuencia de aproximadamente 0.066 Hz y con una amplitud tal, que el gradiente de temperatura máximo producido a altas y bajas temperaturas es de 2 K. El termopar diferencial que mide el gradiente de temperatura tiene un par de juntas sensoras de tamaño muy pequeño, por lo que responde rápidamente a cambios de temperatura. Esto es muy importante en la parte dinámica del experimento. A su vez, el flujo de calor a lo largo de los alambres del termopar se considera despreciable. El termopar tiene un recubrimiento de Teflón y sus dimensiones aproximadas son de 15 cm de longitud y 70 μm de diámetro. La resolución de la temperatura medida con el termopar diferencial es menor de 0.1 K en todo el intervalo de temperatura en que se estudia el TEP. La señal de voltaje producida en el termopar se mide con un voltímetro de alta impedancia, el cual provee una resolución de voltaje de 0.1 μV . Para la medición de temperatura del sistema se utilizó un diodo de silicio muy sensible a bajas temperatura, Este tipo de termómetro tiene un tiempo típico de respuesta de 0.1 a 10 segundos y una precisión de 10^{-2} a 10^{-3}K , ideal para experimentos con variaciones muy lentas de temperatura.

Desarrollo de los experimentos.

Para establecer el gradiente de temperatura ΔT , de 1.5-2 K en los extremos de la muestra, se regula la señal de los calefactores y se alterna lentamente con una frecuencia de 0.066 Hz.

Con los calefactores apagados, los extremos de la muestra están a la misma temperatura. El voltaje inducido ΔU en el termopar es cero, el gra-

diente de temperatura se incrementa, después de encender un calefactor, alcanzando un valor de cerca de un grado en 15 segundos. El voltaje termoeléctrico en la muestra se incrementa también proporcionalmente, dando como resultado un lazo en la gráfica $\Delta U - \Delta V$ en la pantalla de la computadora. Con el apagado del primer calefactor y el encendido del segundo, se genera un gradiente de temperatura en el extremo opuesto de la muestra. El resultado es un lazo cerrado con dos porciones lineales paralelas en la pantalla de la computadora; la histéresis del lazo en los extremos se debe a la inercia térmica del sistema. Los datos se toman cuando las pendientes en ambas direcciones son las mismas. Dichos lazos son buenos cuando parecen elipses angostas; si la traza no es un lazo cerrado o es una elipse muy excéntrica, hay un pobre contacto térmico entre la muestra y sus alrededores. Como vemos por ejemplo, en el caso en que se usa un gas de transferencia. Si la cámara se evacua y después se llena con gas de helio, se mejora el equilibrio térmico entre todos los componentes del sistema y por consiguiente, la elipse que se ve es angosta y simétrica. Cada 30 segundos del ciclo de adquisición de datos, se colectaban y promedian 88 pares de valores ΔU (la diferencia de potencial a través del termopar) y ΔV (la diferencia de potencial a través de la muestra). La temperatura T en la muestra se calcula promediando las lecturas colectadas antes y después de los 88 pares de datos de ΔU y ΔV . El ΔT es calculado por la ecuación $\Delta T = \Delta U / S_1$, donde S_1 es el poder termoeléctrico del termopar diferencial. El valor de S_1 es promediado cada 0.4 K, terminando a altas temperaturas en 279 K. El programa de computadora elige el valor correcto para S_1 , basado en el valor de T .

En cada ciclo, es decir en ~ 30 segundos, a una temperatura dada, la curva $\Delta U - \Delta V$ se grafica sobre la pantalla de la computadora, se calcula la

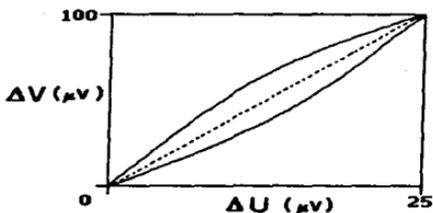


Figura 9: El voltaje de la muestra versus el voltaje del termopar.

pendiente y después, se muestra un despliegue numérico de los datos procesados para un solo valor de poder termoeléctrico ($S, T, \Delta V, \Delta U, \dots$), que nos permite seguir el experimento. El programa puede interrumpir la adquisición de datos y guardar los datos en un disco flexible.

A cierta temperatura, el voltaje a través del termopar formado por la muestra y los alambres de oro, se expresa por la ecuación siguiente

$$\Delta V_{\text{muestra}} = (S_{\text{muestra}} - S_{\text{oro}})\Delta T$$

mientras que el voltaje en el termopar diferencial está dado por

$$\Delta U_{\text{termopar}} = (S_{\text{Au}(0.7\% \text{Fe})} - S_{\text{cromel}})\Delta T = (S_{\text{termopar}})\Delta T.$$

Por combinación de las ecuaciones anteriores, se tiene que el cociente es $\Delta V_{\text{muestra}}/\Delta U_{\text{termopar}} = (S_{\text{muestra}} - S_{\text{oro}})/S_{\text{termopar}}$ y despejando S_{muestra} , se obtiene

$$S_{\text{muestra}} = \frac{\Delta V_{\text{muestra}}}{\Delta U_{\text{termopar}}}(S_{\text{termopar}}) + S_{\text{oro}}. \quad (29)$$

Esta ecuación se emplea para determinar el TEP de la muestra basándose en la medida de $\Delta V_{\text{muestra}}$ y $\Delta U_{\text{termopar}}$. El S_{termopar} y S_{oro} se conocen [5] y se emplean como datos.

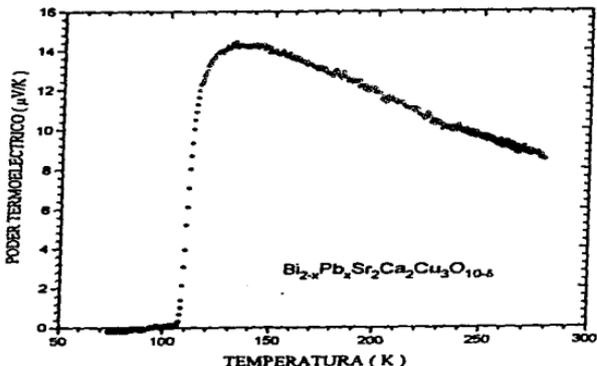


Figura 10: Poder termoeléctrico del $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$.

3.2.1 Detalles experimentales.

El hecho que el TEP se anula alrededor de la T_c es una característica única del estado superconductor y esta propiedad, la utilizaremos para evaluar el sistema experimental a bajas temperaturas.

En la figura 10 se muestran los resultados experimentales en una muestra policristalina de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$, en donde el superconductor cerámico debajo de su T_c no muestra efectos termoeléctricos. El valor máximo del TEP está arriba de su T_c y tiene un valor de $14 \mu\text{V/K}$.

La medición del TEP de un superconductor debajo de su T_c es una manera directa y sencilla de evaluar la exactitud de la medición. La máxima desviación con respecto al cero en el TEP es de $0.3 \mu\text{V/K}$. La estabilidad térmica del sistema a $T \leq 105 \text{ K}$ es bastante aceptable, ya que las variaciones

de temperatura son del orden de 10^{-2} K/min. Después, en el intervalo de temperatura bajo investigación el cambio de temperatura en el sistema puede ser de entre 0.1 - 0.3 K. Se comprobó que las mediciones del TEP son reproducibles en condiciones de medición similares. La exactitud de la medición del experimento fue de $0.3 \mu\text{V/K}$. Se puede observar que la dispersión de los datos en la curva cae dentro de esta incertidumbre.

4 Resultados experimentales y discusión.

4.1 Resultados experimentales.

En la figura 10 se muestran los datos de poder termoeléctrico como función de la temperatura, de una muestra cerámica policristalina superconductor de la familia del bismuto $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10-s}$. Se observa que el signo del poder termoeléctrico en el estado normal era positivo, lo que sugiere una conducción por huecos como los portadores de carga. El comportamiento es lineal desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente la T_c , donde se aparta de este comportamiento para aumentar y descender repentinamente a cero en la vecindad de la T_c , como es propio de todos los materiales superconductores. Lo anterior está de acuerdo con lo reportado en la literatura [68, 69, 70, 71]. También se observa cualitativamente, en los compuestos de la familia a base de talio y en los compuestos superconductores a base de mercurio: el comportamiento de la pendiente negativa del TEP como función de la temperatura y la magnitud creciente conforme disminuye la temperatura, anulándose abruptamente en la vecindad del estado superconductor. El comportamiento y la magnitud del TEP no es similar al que se observa en la mayoría de los metales, ni en el que es característico para semiconductores.

En la figura 11 se pueden ver los resultados de los experimentos en una muestra de $Pb_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-s}$ oxigenada, pero de un contenido de oxígeno indeterminado. Dicha muestra recibió el mismo tratamiento de oxígeno que las muestras de este estudio. Para la muestra con tratamiento de oxígeno, en cambio, Gonçalves et al. [41, 42] reportaron un máximo de $\sim 150 \mu V/K$ o $100 \mu V/K$ en el TEP, aproximadamente a temperatura ambiente. El comportamiento del TEP de la muestra oxigenada es similar a lo reportado recién-

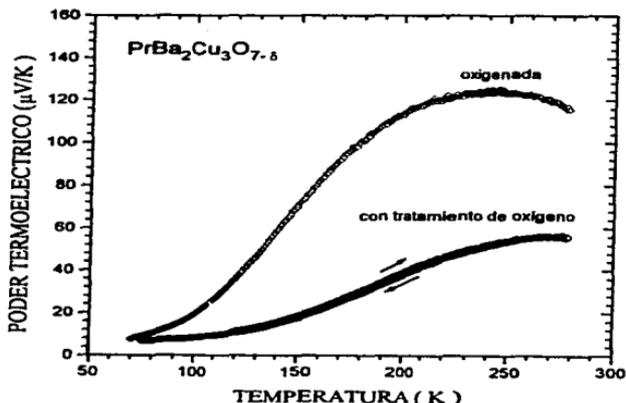


Figura 11: Poder termoeléctrico del $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

temente por Liu et al. [43] y Fisher et al. [44]. Se observa que la magnitud del TEP va de $\sim 6 - 60 \mu\text{V/K}$ y es de signo positivo; a temperaturas bajas el poder termoeléctrico tiende a valores pequeños. La disminución de la magnitud del TEP observada podría interpretarse en que corresponde a un incremento del contenido de oxígeno de la muestra. El comportamiento del TEP como función de la temperatura es inusual desde el punto de vista de un comportamiento tipo metálico, donde el TEP disminuye linealmente con la disminución de la temperatura.

Las mediciones son reproducibles. La figura 11 muestra una medición del TEP en descenso de temperatura con círculos negros y en ascenso de temperatura con círculos blancos. No muestra histéresis, lo cual indica reproducibilidad en el comportamiento térmico.

En esta parte se presentan los resultados de un estudio sistemático del comportamiento del poder termoeléctrico y la resistividad *versus* la temperatura, en una serie de muestras cerámicas policristalinas de la solución sólida $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ con $0.0 \leq x \leq 0.30$, para muestras sin oxigenar y con tratamiento en atmósfera de oxígeno.

Las medidas de resistividad eléctrica *versus* temperatura se realizaron en el mismo intervalo de concentración de calcio $0.0 \leq x \leq 0.30$. Las figuras 12 y 13 muestran los resultados obtenidos.

Las medidas de resistividad en muestras sin oxigenar tienen el comportamiento típico de un semiconductor. En particular la resistividad es mínima cuando el calcio alcanza una concentración de 0.25 . El comportamiento semiconductor es similar para cualquier concentración de calcio, aunque la magnitud de la resistividad para 0.25 en comparación con las otras concentraciones es menor. Alrededor de la temperatura ambiente, el comportamiento semiconductor es más difícil de distinguir.

Las medidas de resistividad en muestras con tratamiento de oxígeno tienen también el comportamiento típico de un semiconductor. En particular la resistividad es mínima cuando el calcio alcanza concentraciones mayores o iguales que 0.20 . El comportamiento semiconductor es similar para cualquier concentración de calcio, aunque la magnitud de la resistividad para 0.30 es menor en comparación con las otras concentraciones. Alrededor de la temperatura ambiente, el comportamiento semiconductor es más difícil de distinguir.

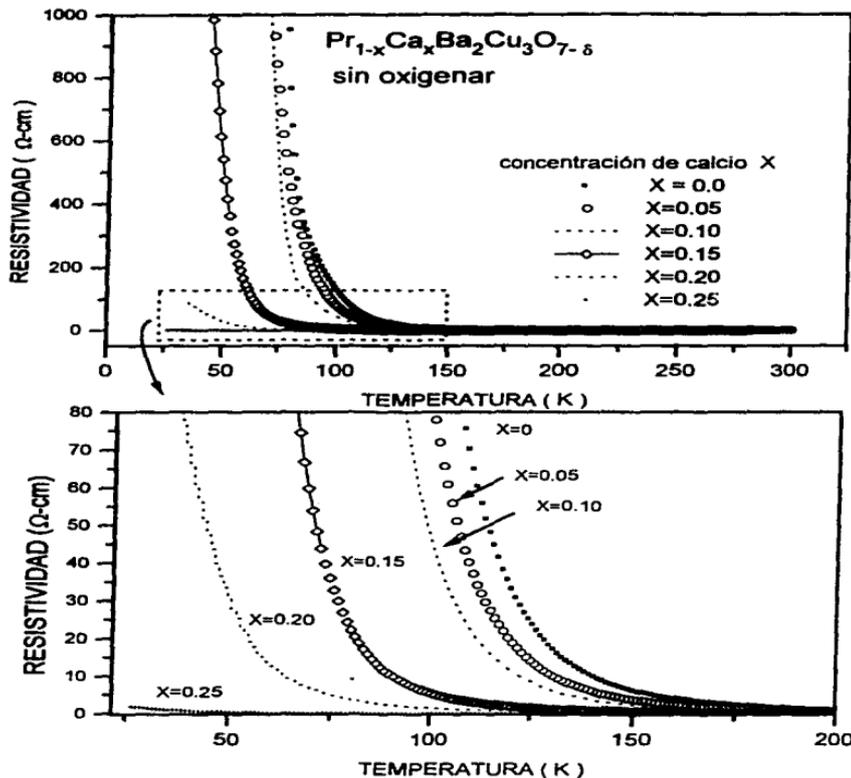


Figura 12: Resistividad versus temperatura en muestras de $\text{PrCa}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sin oxigenar. La magnitud de la resistividad disminuye cuando la concentración de calcio aumenta.

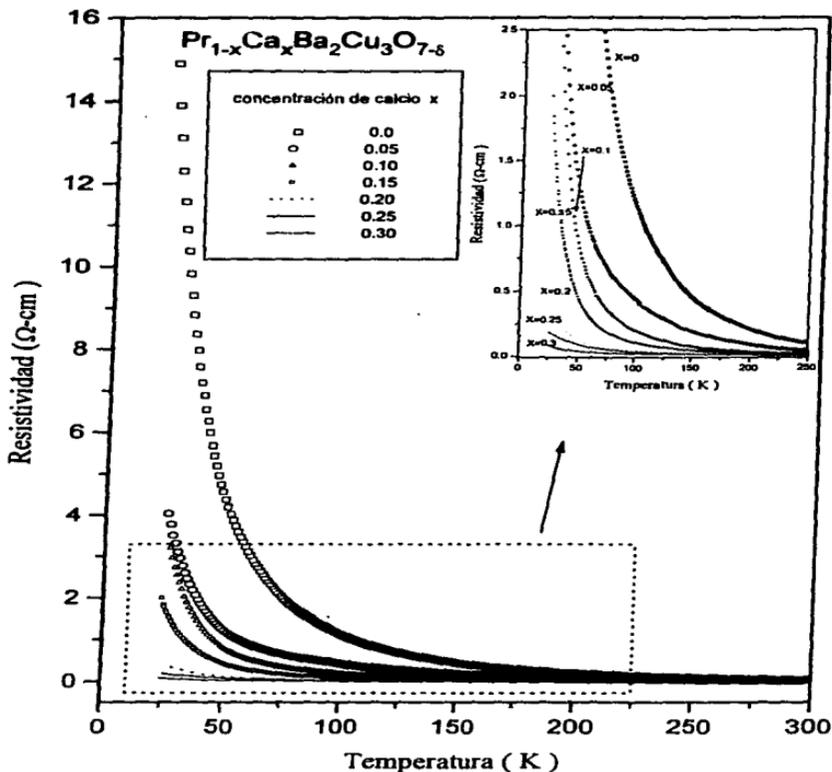


Figura 13: Resistividad versus temperatura en muestras de $PrCa_xBa_2Cu_3O_{7-δ}$, oxigenadas. La magnitud de la resistividad disminuye cuando la concentración de calcio aumenta.

Las mediciones del poder termoelectrico se realizaron en el intervalo de concentraci6n $0.0 \leq x \leq 0.30$ para muestras sin oxigenar y con tratamiento en atm6sfera de oxigeno.

En la figura 14 se observa el comportamiento del poder termoelectrico absoluto en funci6n de la temperatura de las muestras cer6micas bajo estudio. La nomenclatura de la concentraci6n de calcio es la siguiente $x = 0.0$ (o), 0.05 (\square), 0.10 (\diamond), 0.15 (Δ), 0.20 (\times), 0.25 (+), 0.30 (*).

Se observaron dos tipos de comportamiento del TEP en funci6n de la temperatura; para las muestras sin calcio y las "dopadas". En la figura 14 se aprecia para $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$, el mismo tipo de comportamiento. La variaci6n de la magnitud del TEP sugiere que las propiedades del compuesto est6n cambiando con el "dopado". En cambio, se observa para las muestras con concentraciones de calcio de $x = 0.2, 0.25, 0.3$, un comportamiento diferente. La forma de las curvas $S(T)$ es de tipo parab6lica, con un m6ximo amplio, localizado entre 150 K y 200 K .

En la figura 14, las flechas indican el corrimiento de la temperatura a la que ocurre el m6ximo en el TEP en funci6n de la concentraci6n de calcio.

La magnitud del TEP tiene valores caracteristicos de los semiconductores, pero no su comportamiento. Tambi6n se observa que la magnitud del TEP es una funci6n de la concentraci6n de calcio, 6sta disminuye con el incremento de calcio en el sistema. De la misma manera que la resistividad.

Es interesante se6alar que en la muestra con una concentraci6n de calcio de 0.25 , la magnitud del TEP es m6nima en todo el intervalo de temperatura. Este hecho indica una mejoria en las propiedades de transporte electr6nico.

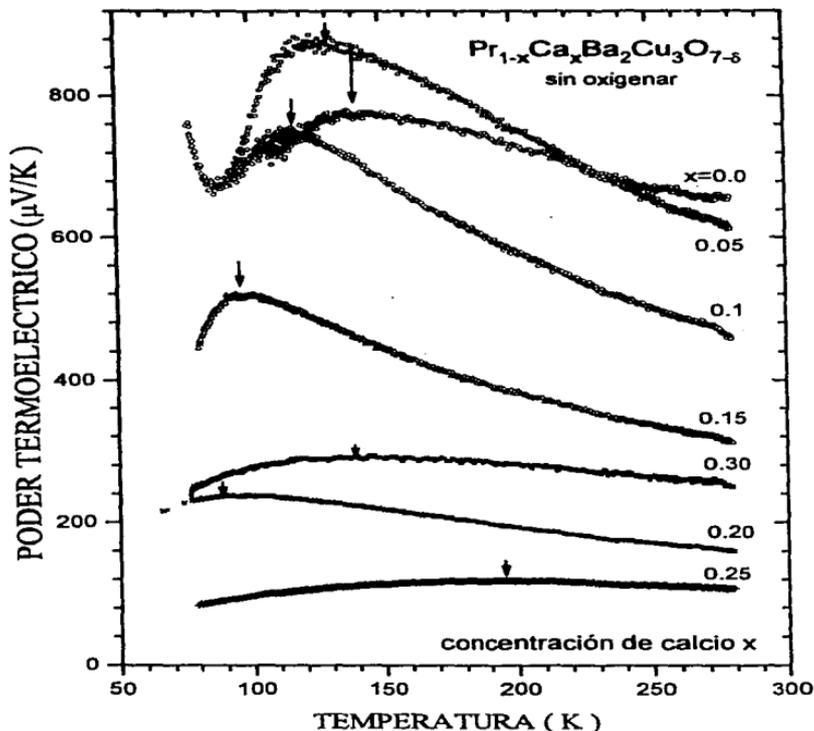


Figura 14: Poder termoeléctrico del sistema $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, sin oxigenar. Se indica el máximo en el TEP. Notar el corrimiento de la temperatura a la que ocurre el máximo. La magnitud del TEP disminuye con el incremento de la concentración de calcio.

En la figura 15 se muestran las curvas del poder termoeléctrico absoluto en muestras que fueron oxigenadas. El tratamiento de oxígeno fue a 450°C por 16 hr. En particular destaca que la magnitud del poder termoeléctrico disminuye, de acuerdo con lo que se espera al oxigenar dichas muestras. El poder termoeléctrico que se mide es menor, indicando que el material mejora sus propiedades de transporte electrónico al recibir el tratamiento de oxígeno. Este tipo de comportamiento se superpone al mostrado en el material sin oxigenar cuando se incrementa la concentración de calcio.

En particular en el Pr[1:2:3] sin calcio y con tratamiento de oxígeno se observa que la magnitud del TEP disminuye. Estos resultados experimentales están de acuerdo con los reportados en la literatura [41, 42, 43, 44]. A la temperatura del nitrógeno líquido el valor del TEP aumenta progresivamente desde $3 \mu\text{V/K}$, a un máximo de $\sim 32 \mu\text{V/K}$ localizado alrededor de la temperatura ambiente.

La magnitud del TEP para una concentración de 0.30 es mayor que para una concentración de 0.25. Para la misma concentración 0.30, la curva A corresponde a una muestra que recibió un tratamiento de alta presión de oxígeno (10 atm) a 450°C por 12 horas y se observa que la magnitud del TEP aumenta. La curva B fue oxigenada también a alta presión (10 atm) a 450°C por 24 horas. El resultado es que la magnitud del TEP para una concentración de 0.30 es menor que 0.25, en todo el intervalo de temperatura. Considerando que 0.30 es el límite de solubilidad del sistema y la dependencia sensible del TEP con la estequiometría del oxígeno. Lo anterior puede interpretarse como un exceso de oxígeno incorporado a la celda, lo que aumenta el contenido de oxígeno de la misma.

El signo del poder termoeléctrico para todas las muestras fue positivo, y

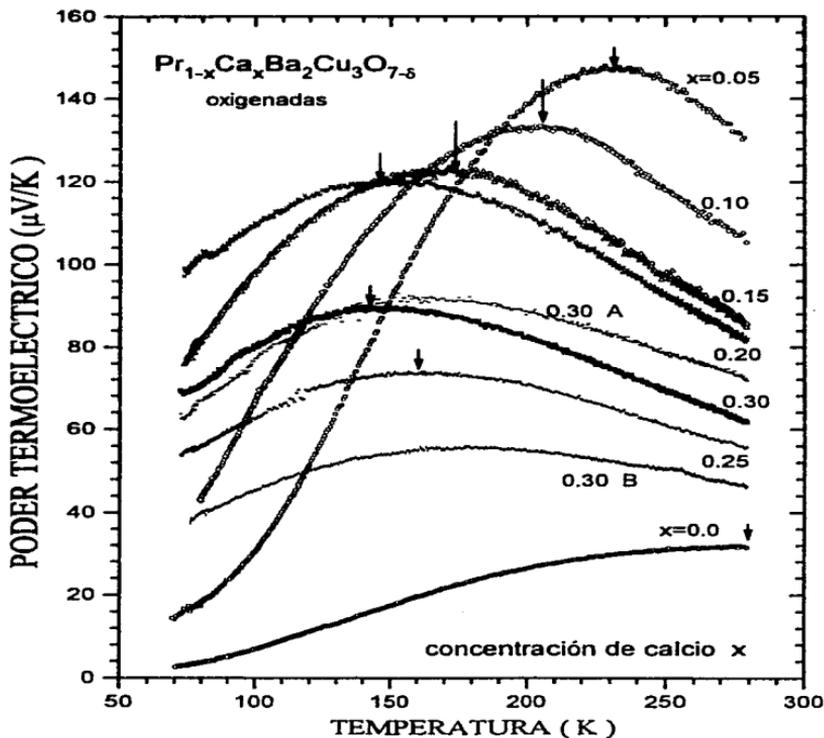


Figura 15: Poder termoelectrico del $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con tratamiento de oxígeno. Se indica el máximo en el TEP. La magnitud del TEP disminuye con el incremento de la concentración de calcio.

la magnitud del TEP disminuye con el incremento de calcio.

Las curvas *S versus T* en muestras con tratamiento de oxígeno tienen un máximo amplio alrededor de la temperatura ambiente, que se mueve hacia temperaturas bajas a concentraciones $x \leq 0.15$. Después, este máximo se extiende mucho más a concentraciones de calcio mayores y se observa entonces una curva tipo parábola. Se considera que este máximo en la magnitud del TEP no es característico del mecanismo de contribución al TEP por arrastre por fonones, ya que la magnitud del TEP es varios órdenes de magnitud mayor que para metales y, en cambio ésta es menor que para los semiconductores típicos. Por otro lado, para los semiconductores la magnitud del pico por arrastre de fonones es un orden de magnitud mayor relativo al TEP a temperatura ambiente. La temperatura característica del arrastre por fonones para metales es $\frac{1}{2}\Theta_D$; es decir, a temperaturas muy bajas ~ 25 K. Ver la figura 3 por ejemplo. Para el caso de los semiconductores esta temperatura es mucho menor.

En la figura 16 se muestra un comportamiento muy interesante del poder termoeléctrico. Para una concentración de calcio de 0.25 se observa la misma curva tipo parábola como función de la temperatura, junto con la disminución de la magnitud del TEP en los diferentes tratamientos térmicos (enfriadas lentamente en el horno o en nitrógeno líquido, oxigenadas a 450°C por 16 hrs o 24 hrs). Cabe resaltar que el poder termoeléctrico a 250 K, lo mismo que a temperaturas bajas, muestra una disminución de la magnitud con los diferentes tratamientos térmicos.

En la figura 17 puede observarse un comportamiento similar. La magnitud del TEP alrededor de la temperatura ambiente disminuye cuando la concentración de calcio aumenta, para muestras que tienen un tratamiento

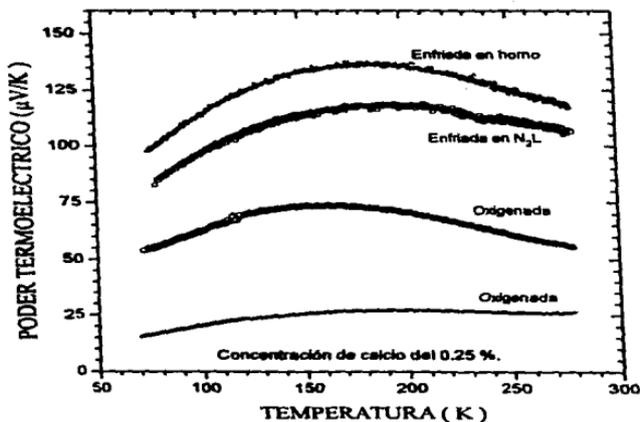


Figura 16: Poder termoelectrico del $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $x = 0.25$.

de enfriamiento severo con nitrógeno líquido y un enfriamiento lento en el horno. En los dos tratamientos, la magnitud del TEP es mínima para una concentración de calcio 0.25 y, para la concentración 0.30, esta magnitud del TEP es mayor. Que corresponde a un enfriamiento en nitrógeno líquido.

En la figura 18 se observa el comportamiento del máximo de la magnitud del TEP en función de la temperatura y la concentración de calcio. En particular en las muestras que recibieron un tratamiento de oxígeno se observa claramente que la temperatura a la que ocurre el máximo en el TEP disminuye cuando la concentración de calcio aumenta. En contraste, para las muestras sin el tratamiento de oxígeno, la temperatura a la que ocurre el máximo en el TEP disminuye hasta una concentración de calcio de 0.20; para una concentración de calcio mayor se aparta de este comportamiento.

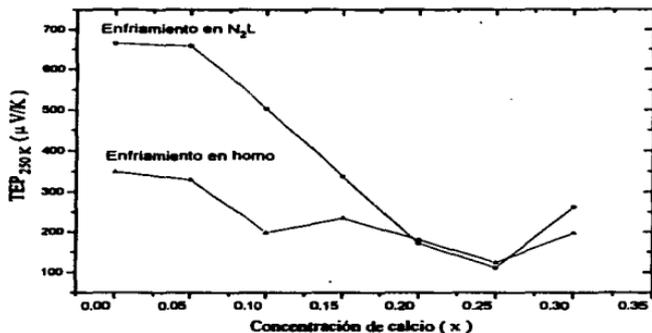


Figura 17: Poder termoeléctrico del $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-d}$, 250 K.

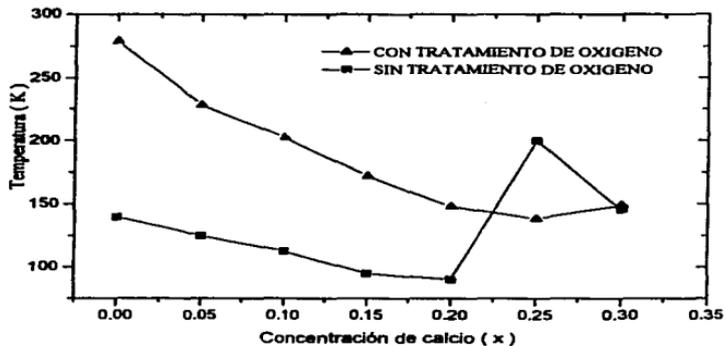


Figura 18: Temperatura a la que ocurre el máximo en el poder termoeléctrico del $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-d}$, con y sin tratamiento de oxígeno.

4.2 Discusión.

De las mediciones de resistividad y poder termoeléctrico se observa que el estado superconductor no se presenta a ninguna concentración de calcio. Sin embargo, el efecto del "dopado" con calcio produce cambios notables en el comportamiento físico del material.

Si analizamos las muestras que no recibieron el tratamiento de oxígeno, se observa que la magnitud de la resistividad disminuye al incrementarse la concentración de calcio, mostrando una resistividad menor en las muestras con concentraciones de calcio $0.2 \leq x \leq 0.30$.

En general, para los dos tratamientos térmicos la magnitud de la resistividad en función de la temperatura disminuye al incrementarse la concentración de calcio. El material muestra una resistividad menor en las concentraciones de calcio 0.20, 0.25 y 0.3, la cual exhibe un comportamiento tipo aislante. En el intervalo de concentraciones $0.0 \leq x \leq 0.3$, el ión de calcio mejora el transporte electrónico, manifestándose en la disminución de la magnitud de la resistividad.

En las muestras con tratamiento de oxígeno, el efecto del "dopado" con calcio produce cambios notorios en el comportamiento del TEP en función de la temperatura. En la muestra sin calcio la magnitud del TEP es menor que para cualquiera otra concentración, y aumenta cerca de cuatro veces cuando el calcio se incrementa de 0 hasta 0.15. En contraste, la magnitud del TEP disminuye para concentraciones de 0.20, 0.25 y 0.30 B.

Por tanto, se observa que las propiedades de transporte mejoran bajo dos condiciones: con el incremento de la concentración de calcio y del contenido de oxígeno. Se piensa que ambos procesos incrementan el número de por-

tadores de carga en los planos CuO_2 , los cuales son, hasta donde se sabe, los que tienen que ver con los procesos de conducción electrónica. En este intervalo de concentraciones, el calcio entra en total solubilidad en el sistema. La introducción del ión divalente produce cambios notorios en la estructura cristalina, como la disminución del parámetro c [74]. Esto confirma que la carga del praseodimio es +3. Así, no se considera relevante la posibilidad de que el praseodimio llene huecos debido a un exceso de carga. También se tiene la idea que el calcio modifica los campos cristalinos y que su presencia compensa el fuerte efecto que tiene el praseodimio sobre los portadores de carga en los planos CuO_2 . De tal manera, que su presencia disminuye la magnitud de la resistividad y el poder termoelectrónico.

En este estudio las muestras tienen una solubilidad de calcio menor o igual que 0.3. En películas delgadas el límite de solubilidad es de 0.5. Algunos investigadores [61, 62] discuten que la diferencia entre los resultados en muestras cerámicas policristalinas no superconductoras y películas delgadas superconductoras del sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-s}$ podría deberse a que en películas delgadas crecidas epitaxialmente, la solubilidad alcanza 0.5% de calcio, obteniendo una fase pura; mientras que en bulto, la solubilidad máxima es de 0.25 a 0.30. A una concentración mayor, la fase se vuelve metaestable, segregando impurezas como BaCuO_2 . Para el praseodimio, cerio y terbio se forman otras impurezas como BaPrO_3 , BaCeO_3 , BaTbO_3 . Frecuentemente, trazas de una fase secundaria se segregan en las fronteras de grano. Estas impurezas pudieran generar un desorden en la estructura cristalina, que perturben la estequiometría del oxígeno y afectar las propiedades intrínsecas del material.

En 0.3, el sistema se aleja de la tendencia que sigue la magnitud del

TEP; de disminuir con el incremento de la concentración de calcio, debida probablemente a un aumento en la deficiencia de oxígeno en el sistema.

El "dopado" con calcio en el sistema induce una mejoría en los mecanismos que gobiernan la densidad de los portadores de carga. Las mediciones del poder termoelectrico en función de la temperatura comprueban la ausencia del estado superconductor y del comportamiento tipo metálico. El signo positivo del TEP se interpreta en que los portadores de carga son huecos, y la disminución de la magnitud en las mediciones del TEP sugieren un incremento en la densidad de portadores en el estado normal. Sin embargo, no se obtiene un superconductor ni propiedades metálicas.

Así, la ausencia de superconductividad obedece a procesos de localización de los portadores de carga, debidos principalmente a la influencia del átomo de praseodimio que reduce la densidad de portadores de carga (huecos) en los planos CuO_2 . Consecuentemente, el sistema presenta un comportamiento tipo aislante o semiconductor.

La localización puede originarse en el carácter covalente [75] del enlace Pr-O, el praseodimio se encuentra en el centro de la subred, y los orbitales 4f del Pr apuntan hacia los vértices, en donde se encuentran los átomos de oxígeno, los orbitales 2p del oxígeno apuntan en la dirección de las diagonales del cubo, por lo que los portadores de carga están covalentemente localizados en las direcciones de las diagonales de la subred.

La hibridación de los orbitales 4f del Pr con los orbitales 2p del oxígeno y 3d del cobre en los planos CuO_2 , podría ser el principal efecto físico de la supresión de la superconductividad en este sistema.

5 Conclusiones

Como se puede apreciar en este estudio, las muestras cerámicas policristalinas del sistema $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no exhiben propiedades superconductoras.

Aún así, se encuentran correlaciones interesantes entre el comportamiento del poder termoeléctrico y la resistividad con el "dopado" con calcio.

En todas las muestras estudiadas se observa un efecto notable con el "dopado" de calcio, en las muestras que recibieron tratamiento de oxígeno.

Las medidas de resistividad muestran un comportamiento típico de un semiconductor. El calcio al incorporarse en la estructura incrementa la densidad de portadores, la magnitud de la resistividad muestra un mínimo para una concentración de calcio de $x = 0.3$.

En las medidas del poder termoeléctrico, se observa que, para la concentración de $x = 0.25$, la muestra presenta mejoras en las propiedades de transporte, ya que para las otras concentraciones la magnitud del TEP es mayor. En el intervalo de temperatura de $\sim 60 - 300$ K, el comportamiento como función de la temperatura es inusual: la magnitud del TEP comparada cuantitativamente con el TEP para metales, es dos ordenes de magnitud mayor y ella es mucho menor que la de un semiconductor típico.

El signo del TEP es positivo, sobre todo el intervalo de "dopado" con calcio, indicando una conducción por huecos.

Así, la sustitución del praseodimio trivalente por calcio divalente mejora las propiedades físicas del $Pr[1:2:3]$ y la densidad de portadores de carga aumenta en el sistema con el incremento de calcio.

Para tratar de explicar cual de los mecanismos, mencionados en este

estudio, están involucrados en la supresión de la superconductividad y de las propiedades tipo metálicas del estado normal en el sistema $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$, se propone que; el calcio sea el que delocaliza los portadores de carga (huecos) en los planos CuO_2 o que disminuye la fuerte hibridación que produce el ión praseodimio.

Trabajos futuros.

Como trabajos futuros se sugiere:

- El estudio cuantitativo de la estequiometría del oxígeno en el sistema.
- El estudio del poder termoelectrico hasta la temperatura del helio líquido.
- El estudio del "dopado" con otros cationes divalentes, como por ejemplo el estroncio.

Referencias

- [1] D.K.C. MacDonald, *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (John Wiley, New York, 1962). p. 24.
- [2] R.D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys* (Taylor and Francis Ltd., 1972). p. 2.
- [3] R.B. Roberts, *Philos. Mag.* 36, 91 (1977).
- [4] D.D. Pollock, *Physical Properties of Materials for Engineers*, (CRC Press, 1993). Vol. II, p. 45.
- [5] R.P. Huebener, *Solid State Physics*, edited by: H. Ehrenreich (Academic Press, 1972), Vol. 27, p. 63.
- [6] N.F. Mott and H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, (Dover, New York 1958). p. 305.
- [7] F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, (Dover, New York 1987). p. 178.
- [8] V.A. Johnson and K. Lark-Horovitz, *Physical Review* 92, 226 (1953).
- [9] D.D. Pollock, *The Theory and Properties of Thermocouple Elements*, (S.T.P. 492. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, 1971). p. 25.
- [10] A.F. Ioffe, *Physics of Semiconductors*, (Infosearch Ltd, London 1960). p. 307.
- [11] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* 79, 845 (1950).
- [12] L.N. Cooper, *Phys. Rev.* 104, 1189 (1956).

- [13] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [14] C. Michel, L. Er-Rakho, and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 20, 667 (1985).
- [15] G. Burns, *High temperature superconductivity: an introduction*, (Academic Press, 1992). p. 64.
- [16] T. Miyatake, S.Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Nature (London)* 341 (1989) 41.
- [17] Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzal, *Phys. Rev. B* 38, 7156 (1988).
- [18] A.B. Kaiser and C. Uher, *Studies of High Temperature Superconductors*, ed. A.V. Narlikar (Nova Science, New York, 1991) Vol. 7, p. 353.
- [19] *Physical Properties of High Temperature Superconductor*, ed. D.M. Ginsberg, (World Scientific, Singapore) Vol. III (1992). p. 265.
- [20] P.J Ouseph and M. Ray O'Bryan, *Phys. Rev. B* 41, 4123 (1990).
- [21] I.A. Cornejo, J.U. Trefny, and B. Yarar, *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 2, (1993).
- [22] J.W. Cochrane, G.J. Russell, and D.N. Matthews, *Physica C* 232 (1994).
- [23] *Physical Properties of High Temperature Superconductor*, ed. D.M. Ginsberg, (World Scientific, Singapore) Vol. I (1990), p. 285.
- [24] *Studies of high temperature superconductors*, ed. A.V. Narlikar, (Nova Science Publishers, 1989), Vol. I, p. 341.

- [25] Chemistry of superconductors materials: preparation, chemistry, characterization and theory, ed. T.A. Vanderah, (Noyes Publications, Park Ridge NJ., 1992). p. 310.
- [26] G. Hilscher, Holland-Moritz, E. Holubar, T. Jostarndt, H.D. Nekvasil, V. Schaudy, G. Walter and G. Fillion, Phys. Rev. B 49, 535 (1994).
- [27] S.E. Brown, J.D. Thompson, J.O. Willis, R.M. Aikin, E. Zirngiebl, J.L. Smith, Z. Fisk and R.B. Schwarz, Phys. Rev. B 36, 2298 (1987).
- [28] M.B. Maple, B.W. Lee, J.J. Neumeier, G. Nieva, L.M. Paulius and C.L. Seaman, J. Alloys Compounds 181, 135 (1992).
- [29] H.B. Radousky, J. Mater. Res. 7, 1917 (1992).
- [30] T. Oshima, S. Kuroda, H. Baba, H. Asano and K. Takita, Physica B 194-196, 2245 (1994).
- [31] K. Takenaka, Y. Tamasaku, T. Ito and S. Uchida Phys. Rev. B 46, 5833 (1992).
- [32] L. Hoffman A.A. Manuel, M. Peter, E. Walter, M. Gauthier, A. Shukla, B. Barbellini, S. Massida, Gh. Adam, W.N. Hardy and Ruixing Liang, Phys. Rev. Lett. 71, 4047 (1993).
- [33] R. Fehrenbacher and T.M. Rice, Phys. Rev. Lett. 70, 3471 (1993).
- [34] A.I. Liechtenstein and I.I. Mazin, Phys. Rev. Lett. 74, 1000 (1995).
- [35] C.K. Lowe-Ma and T.A. Vanderah, Physica C 201, 233 (1992).
- [36] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976).
- [37] H. Zhang, Y. Zhao, Q.R. Feng, S.G. Wang, F. Ritter and W. Assmus, Solid State Commun., Vol. 97, No. 2, 149 (1996).

- [38] H. Zhang, Q.R. Feng, S.G. Wang, Y. Zhao, F. Ritter and W. Assmus, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 8, No. 20, 3653 (1996).
- [39] M. Lee, Y. Susuki and T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* 51, 15619 (1995).
- [40] J.L. Cohn, C. K. Lowe-Ma, T. A. Vanderah, *Phys. Rev. B* 52, 13134 (1995).
- [41] A.P. Gonçalves, I. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques, M. Almeida, and M. O. Figueiredo, *Phys. Rev. B* 37, 7476 (1988).
- [42] M. López-Morales, D. Ríos Jara, J. Tagüeña, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezinge, V.Y. Lee, E.M. Engler, and P.M. Grant, *Phys. Rev. B* 41, 6665 (1990).
- [43] G. Liu, G. Xiong, G. Li, G. Lian, K. Wu, S. Liu, J. Li, and S. Yan, *Phys. Rev. B* 49, 15287 (1994).
- [44] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, G. M. Reisner, C.K. Subramaniam and A.B. Kaiser, *Phys. Rev. B* 50, 4118 (1994).
- [45] V.M. Browning, M.S. Osofsky, R.J. Soulen, E.F. Skelton, A.C. Ehrlich, F. Dosseul, and S. Gauthier, *Journal of Superconductivity*, Vol 8, No. 5, (1995).
- [46] L. Soderholm, C.K. Loong, G.L. Goodman and B.D. Dabrowsky, *Phys. Rev. B* 43, 7923 (1991).
- [47] L. Govea, R. Escudero, D. Rios-Jara, C. Piña, C. Wang, and R.A. Barrio, *Proceedings of the IX Winter Meeting in Low Temperature Physics: High Temperature Superconductors*, Vista Hermosa Mor. México, edited by J.L. Heiras, R.A. Barrio, T. Akachi and J. Tagüeña (World Scientific, Singapore, 1988), p. 237.
- [48] M. Muroi and R. Street, *Physica C* 216, 345 (1993).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- [49] J.J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2516 (1989).
- [50] L. Soderholm and G.L. Goodman, *J. Solid State Chem.* **81**, 121 (1989).
- [51] K. Takita and T. Ohshima, *Physica C* 185-189, 757 (1991).
- [52] M. Andersson, Ö. Rapp and R. Tellgren, *Physica C* 205, 105 (1993).
- [53] L. Soderholm, *J. Alloys Compounds* **181**, 13 (1992).
- [54] A.A. Abrikosov and L.P. Gor'kov, *Soviet Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
- [55] J.J. Neumeier, M.B. Maple, M.J. Torilachvili, *Physica C* **156**, 574 (1988).
- [56] K. Takita and T. Oshima, *Physica B* 165 & 166, 1547 (1990).
- [57] C. Infante, M.K. El Mously, R. Dayal, M. Husain, S. A. Sidiqi, and Ganguly, *Physica C* **167**, 640 (1990).
- [58] D.P. Norton, D.H. Lowndes, B.C. Sales, J.D. Budai, B.C. Chakoumakos, and H.R. Kerchner, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1537 (1990).
- [59] J.W. Lynn, *High temperature superconductivity*, (Springer-Verlag, 1990). p. 290.
- [60] D.P. Norton, D.H. Lowndes, B.C. Sales, J. D. Budai, E.C. Jones and B.C. Chakoumakos, *Phys. Rev. B* **49**, 4182 (1994).
- [61] B. Fisher, C. G. Kuper, G. Koren, S. Israelit and L. Patlagan, *Solid State Commun. Vol. 82*, No. 1, 35 (1992).
- [62] R. Nagarayan, V. Pavate and C.N.R. Rao, *Solid State Commun. Vol. 84*, No. 1/2, 183 (1992).
- [63] H.D. Yang, M. W. Lin, C. H. Luo, H. L. Tsay and T.F. Young, *Physica C* **203**, 320 (1992).

- [64] K.I. Gnanasekar, R. Pinto, A.S. Tamhane, S.P. Pai, L.C. Gupta, M. Sharon and R. Vijayaraghavan, *Physica C* 219, 402 (1994).
- [65] K.I. Gnanasekar, M. Sharon, R. Pinto, A.S. Tamhane, S.C. Purandare, S.P. Pai, L.C. Gupta, and R. Vijayaraghavan, *Z. Phys. B* 99, 173, (1996).
- [66] P.M. Chaikin, J.F. Kwak, *Rev. Sci. Instrum.* 46, 218, (1975).
- [67] L.M. Leon and R. Escudero, *Physica B* 165 & 166, 1211 (1990).
- [68] C.R. Varoy, H.J. Trodahl, R.G. Buckley and A.B. Kaiser, *Phys. Rev. B* 46, 463 (1992).
- [69] W. Lang, H. Jodlbauer, P. Schaffarich, H. Kuzmany, E. Bauer and R. Hauser, *Transport Properties of Superconductors*, ed. R. Nicolsoy, (World Scientific, Singapore 1990). p. 631.
- [70] A.J. López, J. Maza, Y.P. Yadava, F. Vidal, F. García-Alvarado, and E. Morán, *Supercond. Sci. Technol.* 4 S292-S294 (1991).
- [71] R. Cloots, H. Bougrine, M. Housa, S. Tassen, L. D'Urzo A. Ruhnot and M. Ausloos, *Physica C* 231, 259-270 (1994).
- [72] S.D. Obertelli, J.R. Cooper, J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* 46, 14928 (1992).
- [73] T.A. Vanderah and C.K. Lowe-Ma, *Journal of Superconductivity*, Vol. 7, No. 1, (1994).
- [74] Alejandro Durán Hernandez: Propiedades magnéticas y de transporte del sistema PrCaBaCuO. Tesis de maestría en ciencias, esp. en ciencia de los materiales. ESFM, IPN. (1995). p. 45.
- [75] G. Cao, Y. Qian, Z. Chen and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 56, No. 7, (1995).