

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

BIBLIOTECA
D.I.F.U.S.- UNISON

**ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE EL EFECTO DEL
OXÍGENO METAESTABLE EN LA POTENCIA
TERMOELÉCTRICA Y LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
DEL COMPUESTO SUPERCONDUCTOR $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$**



Que para obtener el Grado de:
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

Presenta:

GILBERTO MARIO GONZÁLEZ BOUE

TM065

DIRECTOR DE TESIS: DR. RICARDO RODRÍGUEZ MIJANGOS

Hermosillo, Sonora.

Octubre de 1999.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT su apoyo para la realización de este trabajo de tesis, a través del proyecto 3548-A: *“Estudio de las propiedades de transporte en cerámicas superconductoras de alta temperatura”*, bajo la responsabilidad del Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos.

Quiero hacer patente mi agradecimiento al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de parte de los trabajos y caracterizaciones de los materiales estudiados. En especial al Dr. Roberto Escudero Derat, por la asesoría y apoyo.

También agradezco el apoyo en la difracción de rayos X de los Laboratorios de Materia Condensada de la UNAM en Ensenada B. C.

Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora por las facilidades otorgadas.

Al Laboratorio de Materiales Superconductores del Departamento de Física, UNISON, en donde se realizaron las determinaciones experimentales de temperatura crítica, potencia termoeléctrica y conductividad térmica. Al Departamento de Física por el apoyo otorgado para obtener una beca PROMEP.

Al Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos por su invaluable apoyo y la dirección de la tesis.

CONTENIDO

CAPITULO 1	1	CAPITULO 3	52
SUPERCONDUCTIVIDAD		DESARROLLO EXPERIMENTAL	
1.1 Introducción Histórica		3.1 Síntesis de los materiales	
1.2 Propiedades termodinámicas		3.2 Proceso de oxigenación	
1.3 Teoría de London		3.3 Difractometría de R-X	
1.4 Teoría de Ginsburg-Landau		3.4 Resistividad contra temperatura	
1.5 Teoría BCS		3.5 Determinación del contenido de oxígeno	
1.6 Materiales Superconductores		3.5.1 Método termogravimétrico	
CAPITULO 2	25	3.5.2 Método de titulación iodométrica	
CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS		3.5.3 Obtención del contenido de Oxígeno a partir de T_c .	
2.1 Introducción		3.6 Determinación experimental de $S(T)$	
2.2 Estructuras tipo perovskita		3.7 Determinación experimental de $\kappa(T)$	
2.3 Sistemas La_2CuO_4 , $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$		3.8 Estimación de errores	
2.4 El sistema $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$		CAPITULO 4	76
2.5 Los sistemas $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R123)		ANALISIS Y DISCUSIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	
2.5.1 Estructura cristalina		4.1 Caracterización por rayos X	
2.5.2 El efecto del oxígeno		4.2 Efecto del contenido de oxígeno	
2.6 Sistemas en base al Bi, Tl, Hg, etc.		4.2.1 Resistencia contra temperatura	
2.7 El sistema Eu123		4.2.2 T_c contra contenido de oxígeno	
2.8 Transporte de carga y calor		4.2.3 Parámetros de celda	
2.8.1 Resistividad contra temperatura		4.2.4 Potencia termoelectric	
2.8.2 Potencia termoelectrica			
2.8.3 Conductividad térmica			

- 4.2.5 Conductividad térmica
- 4.2.6 Posibles fuentes de error
- 4.2.7 Resultados de la estimación de errores

CAPITULO 5 **90**

CONCLUSIONES

REFERENCIAS **92**

INTRODUCCION

Después del descubrimiento de un compuesto superconductor de alta temperatura crítica, por Bednorz y Muller en 1986 en los Laboratorios de la IBM en Zurich Suiza, se inició una vertiginosa carrera por encontrar materiales superconductores a temperatura ambiente. Sin haberlo logrado hasta la fecha, en el intento se han encontrado muchos compuestos superconductores, algunos de ellos formando parte de grandes familias, como es el caso de la familia de óxidos cerámicos $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, conocida también como R123, donde R es una tierra rara. En esta familia, como en muchas otras de nuevos compuestos superconductores, algunos de sus miembros se han dejado de lado en el conocimiento detallado de todas sus propiedades físicas con respecto a la variable más importante en la búsqueda de nuevos materiales: la impurificación. Sin embargo, después de una década se han retomado los materiales descubiertos que no fueron estudiados en detalle, en particular el compuesto $\text{Eu}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es uno de estos materiales que no han sido objeto de un estudio tan minucioso como otro de los componentes de la familia R123, el Y123, por ejemplo. Estos materiales tienen una característica muy especial, una vez sintetizados se les puede quitar y poner el oxígeno metaestable a discreción, cambiando casi a voluntad sus propiedades estructurales y electrónicas de forma más accesible que con la sustitución de cualquier otro de los átomos del compuesto, lo cual repercute en las propiedades superconductoras. El contenido de oxígeno metaestable en estos materiales permite cambiar de una fase cristalina ortorrómbica, que es superconductora, a una fase tetragonal no superconductora. Esta facilidad que ofrecen estos materiales es una oportunidad para estudiar, evitando en parte las complicaciones que implican la sustitución de unos átomos por otros para estudiar su efecto en las propiedades del compuesto y los mecanismos que hacen posible la superconductividad y su conexión con el estado normal. Bajo esta premisa, el objetivo de este trabajo es sintetizar el compuesto superconductor $\text{Eu}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y determinar experimentalmente el efecto del contenido de oxígeno metaestable en los parámetros de transporte de carga y calor: resistividad eléctrica, potencia termoeléctrica y conductividad térmica como función de la temperatura y del contenido de oxígeno. La tesis está dividida en cinco capítulos, el primero de ellos contiene un bosquejo histórico de la evolución de los

Materiales superconductores y sus principales características. En el capítulo dos se describen los principales compuestos superconductores de alta temperatura crítica, en particular la familia R123. En el capítulo tres se describe el procedimiento experimental seguido, describiendo los métodos y técnicas experimentales utilizados y se hace una estimación de errores. En el capítulo 4 se describen y discuten los resultados experimentales. El capítulo cinco contiene las conclusiones del estudio realizado.

Capítulo 1

Superconductividad

1.1 Introducción Histórica

El descubrimiento de la superconductividad, en el año de 1911, fue el resultado de los experimentos realizados por el Profesor Heike Kamerling Onnes [Onnes 1911] sobre el comportamiento de los materiales a bajas temperaturas. Cuando examinaba la resistencia eléctrica de mercurio de alta pureza, el profesor Onnes descubrió que esta se colapsaba a temperaturas por debajo de $4.2 \text{ }^{\circ}\text{K}$, detectando resistencias del orden de $10^{-5} \Omega$ y llamó a este fenómeno superconductividad. Actualmente se conoce como un superconductor aquel material que además de una resistencia eléctrica nula, presenta un alto grado de diamagnetismo. Esta última propiedad fue descubierta por W. Meissner y R. Ochsenfeld en 1933 [Meissner 1933]. La superconductividad no es exclusiva de unos pocos elementos químicos; este fenómeno se manifiesta tanto en metales de transición tales como el Be y Al, así como en metales de no transición, tales como el Nb, Mo y Zn, por ejemplo. Por otro lado, los materiales semiconductores Si, Ge, Se, Te, etc., mostrados con sombreado oscuro en la tabla de elementos de la figura 1 [Firth 1972; Ibach 1993], experimentan una transformación de fase bajo la acción de una presión alta, lo que les permite ser superconductores a bajas temperaturas.

Es notable que los materiales ferromagnéticos como el Fe, Co, y Ni no tienen la característica superconductor. Es de notarse también que los mejores materiales conductores metálicos, Ag, Au y Cu, tampoco son superconductores. La superconductividad también se manifiesta en compuestos complejos: aislantes en su estado normal algunos de ellos, semiconductores muchos otros y polímeros los menos, obtenidos artificialmente y con temperaturas críticas mucho más altas que las de los elementos.

H																	He	
Li *	Be 0.03											B	C	N	O	F	Ne	
Na *	Mg *											Al 1.19 *	Si * * *	P * * *	S	Cl	Ar	
K *	Ca *	Sc *	Ti 0.39	V 5.5	Cr	Mn *	Fe *	Co *	Ni *	Cu *	Zn 0.9	Ga 2.09 *	Ge * * *	As * * *	Se * * *	Br	Kr	
Rb *	Sr *	Y 0.9, 9.2 *	Zr 0.85	Nb 9.2	Mo 0.92	Tc 7.8	Ru 0.5	Rh 22.5 μ	Pd *	Ag *	Cd 0.55 *	In 3.4 *	Sn 3.7 *	Sb * * *	Te * * *	I	Xe	
Ce 1.5 *	Ba 12.8, 1 *	La 4.8, 5.9 *	Hf	Ta 4.4	W * * *	Re 1.7	Os 0.65	Ir 0.34	Pt	Au	Hg 4.15 2.39 3.95	Tl 2.39 1.45	Pb 7.2 *	Bi * * *	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce 1.5 *	Pr *	Nd *	Pm	Sm *	Eu *	Gd *	Tb *	Dy *	Ho *	Er *	Tm *	Yb *	Lu * * *		
			Tb 1.97 *	Pa 1.5 *	U * * *	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Figura 1.1 Tabla periódica de los elementos, en donde se muestran, en sombreado más claro, los superconductores conocidos y su temperatura de transición, T_c , en $^{\circ}\text{K}$. Los elementos con sombreado más oscuro tienen una fase que solo bajo alta presión o en película delgada es superconductora [Firth 1972, Ibach 1993] Los elementos enmarcados en un cuadro más oscuro son elementos de transición, tierras raras, y transuránicos no superconductores.

En vista del efecto Meissner, inicialmente se pensaba que la superconductividad y el ferromagnetismo serían incompatibles. Sin embargo, Matthias y colaboradores [Matthias, 1972] demostraron que esos fenómenos pueden coexistir en los mismos especímenes.

Posteriormente se descubrió que la superconductividad no era exclusiva de los elementos, los primeros compuestos binarios superconductores aparecieron hasta 1954 y fueron en base al Nb, el elemento superconductor de mas alta T_c , 9.3°K . A partir de entonces, fueron estos compuestos de tipo intermetálico los que dominaron la T_c mas alta, con 23.2°K para el Nb_3Ge , descubierto en 1973 [Fischer 1990], hasta que aparecieron los óxidos cerámicos de alta temperatura crítica en 1986. Fue en este año en que J.G. Bednorz y K.A. Muller [Bednorz 1986] descubrieron un material superconductor de alta temperatura crítica, $T_c = 30^{\circ}\text{K}$, siendo este un compuesto cerámico complejo con estequiometría $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$, donde, $0.1 \leq x \leq 0.2$. El

descubrimiento de nuevas cerámicas superconductoras, óxidos metálicos mezclados con elementos lantánidos o tierras raras, intensificó a partir de esta fecha la búsqueda de

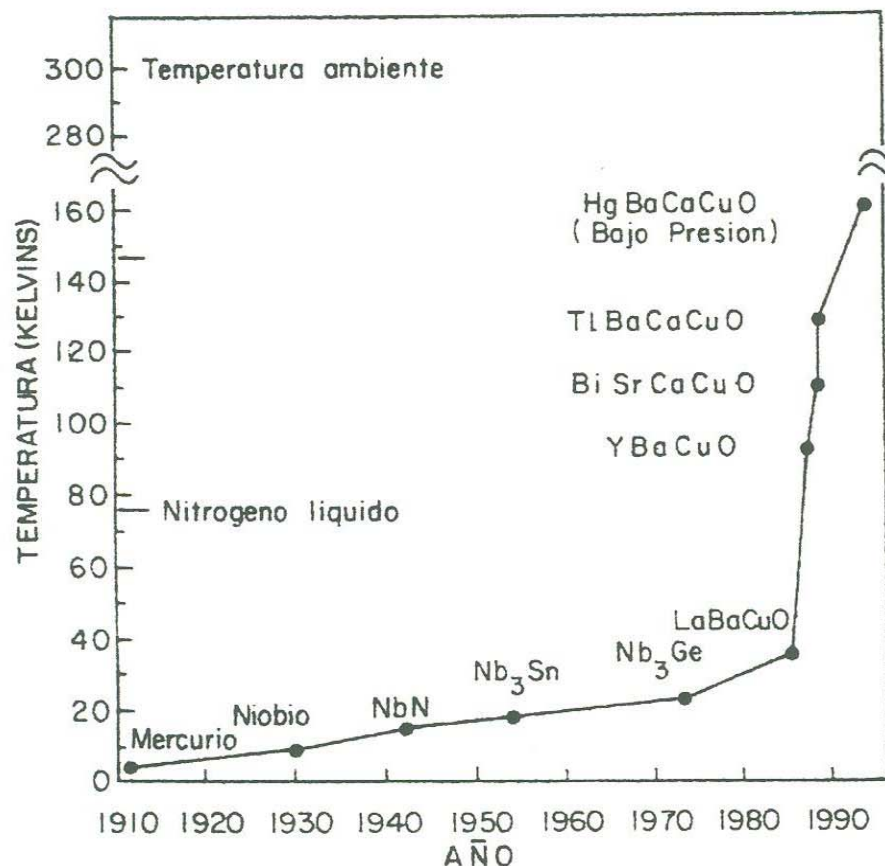


Figura 1.2 Evolución de la temperatura crítica en función del tiempo para algunos de los superconductores más representativos desde su descubrimiento en 1911 [Navarro 1997].

nuevos materiales superconductores con una temperatura crítica más alta, encontrándose una T_c de 90 °K para el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. [Chu, 1987]. A partir de entonces se descubrió una gran variedad de nuevos óxidos complejos, algunos de los cuales dieron como resultado temperaturas críticas aun mayores: 100 °K para el $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10+y}$ [Sunshine 1988; Battlog 1988] y de 125 °K en el compuesto $TlBa_2Cu_4O_{12-\delta}$ [Torardi 1988]. Actualmente la temperatura crítica más alta, $T_c = 133$ K, se encuentra en un compuesto en base de mercurio, $HgBaCaCuO$, descubierto en 1991 [Bourdillon 1994]; en el cual, aplicando altas presiones, se encontraron temperaturas críticas hasta de 164 °K en el año de 1993. En la figura 2 se muestra la evolución de la temperatura crítica con base en los compuestos más destacados en ese momento.

Por mucho tiempo se intentó explicar este nuevo estado de la materia, consiguiéndose dar solamente una explicación macroscópica desde el punto de vista de la termodinámica y del electromagnetismo, cuyos exponentes principales fueron los hermanos London [London 1935], y Ginsburg y Landau [Ginsburg 1955]. En el año de 1957, con la creación de las teorías del campo en la Mecánica Cuántica, y su aplicación en la física del estado sólido, fue posible dar una explicación microscópica del fenómeno. John Bardeen, Leon N. Cooper y Robert Schrieffer [Bardeen 1957] fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por desarrollar la primera teoría microscópica que describe las principales propiedades del estado superconductor.

1.2 Termodinámica del estado superconductor

La transición del estado normal al estado superconductor no se debe a cambios en la estructura cristalográfica, todavía no hay evidencias de ninguna transición ferromagnética, ferrimagnética o antiferromagnética envuelta en el proceso, lo cual se ha demostrado con experimentos de R-X, neutrones y electrones [Bacon 1962, Ibach 1993], lo que realmente ocurre en la transición del estado normal al estado superconductor es un cambio de estado termodinámico, o transición de fase, lo cual se manifiesta claramente en otras cantidades físicas como el calor específico, por ejemplo. Los valores experimentales obtenidos para el calor específico contra temperatura presentan una discontinuidad a la temperatura de transición [Timkham 1975]. En la figura 3 [Phillips 1959] se muestra un ejemplo para Al con una temperatura de transición de 1.19 °K, en donde se aprecia la discontinuidad del calor específico en la T_c . El calor específico, c_n , de un metal conductor normal está compuesto de una parte debida a la dinámica de la malla, c_{nl} , y una parte electrónica c_{ne}

$$c_n = c_{ne} + c_{nl} = \gamma T + \beta T^3 \quad (1.1)$$

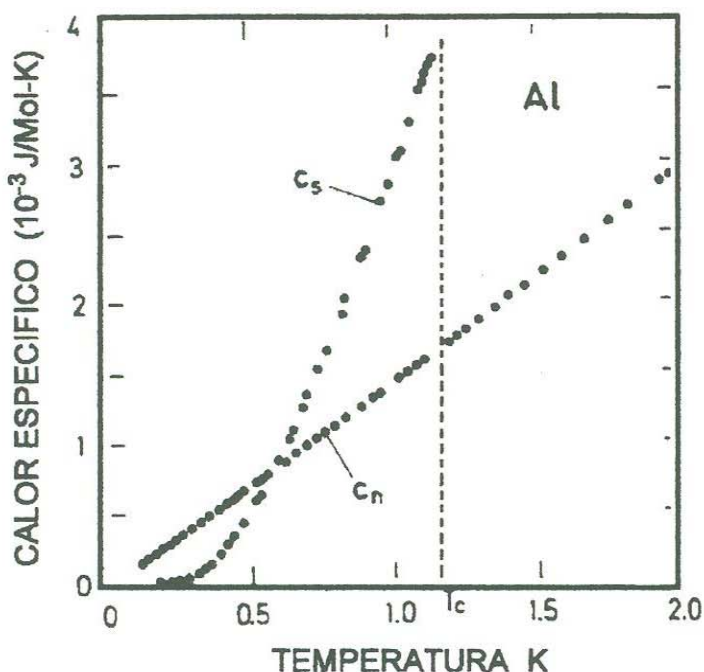


Figura 1.3. Calor específico, c , del Al como función de la temperatura en los estados normal, c_n , y superconductor, c_s . Es de notarse el fuerte aumento en el valor de c en la temperatura de transición.

Como se aprecia en la misma figura 3 el calor específico del aluminio en el estado normal, c_n , varía suavemente al ir bajando la temperatura, pero al llegar a la transición al estado superconductor, en T_c , el calor específico tiene una discontinuidad y, a muy bajas temperaturas, decae por debajo del valor de la fase normal, la parte electrónica ($c_{ne} \sim T$ para un conductor normal) debe ser reemplazada por una componente que, muy por debajo de la temperatura crítica, decrece exponencialmente:

$$c_{se} \sim \exp \frac{-A}{kT} \quad (1.2)$$

Los puntos marcados como c_n por debajo de la T_c en la figura 1.3 se refieren al comportamiento del calor específico bajo la acción de un campo magnético fuerte.

Una propiedad más distintiva de un superconductor es su comportamiento magnético. Las propiedades magnéticas de un material que se transforma a su estado superconductor no pueden describirse simplemente por las ecuaciones de Maxwell con el requerimiento adicional de una resistencia eléctrica nula ($R \rightarrow 0$). La figura 4a muestra esquemáticamente como debería comportarse un conductor ideal, cuya resistencia es cero

por debajo de la temperatura crítica, si fuera enfriado en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B}_{ext} . Para cualquier trayectoria cerrada encerrando un área S en un material, debe ser cierto que

$$IR = U = \int \vec{\nabla} \times \mathcal{E} \cdot d\vec{S} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \cdot \vec{S} \quad (1.3)$$

Una resistencia nula implica que el flujo magnético $\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ a través del circuito no debe ser alterado (si $\dot{\vec{B}} \cdot \vec{S} = 0$, entonces $\mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = \text{constante}$), lo que significa que el campo magnético dentro del material debe mantenerse después de enfriado y aún después de retirado el campo magnético. Al apagar \mathbf{B}_{ext} en el estado enfriado, este requerimiento se satisface porque el proceso de apagado del campo induce corrientes persistentes dentro del material, lo que mantiene al campo magnético en el interior. Si un conductor tal fuera enfriado por debajo de T_c en un espacio libre de campo ($\mathbf{B}_{\text{ext}} = 0$) y, posteriormente, el campo externo \mathbf{B}_{ext} fuera conectado, entonces debido a $R = 0$ el interior del material debe permanecer libre de campo, otra vez debido al efecto de la corriente persistente inducida. Después de apagado \mathbf{B}_{ext} en el estado enfriado, el interior del material permanece libre de campo. En la figura 4a, como se dijo, se presenta el comportamiento de un conductor ideal bajo la acción de un campo magnético externo, el cual adopta dos estados diferentes, con y sin un campo interno, dependiendo del orden de los eventos que se siguen para alcanzar el estado.

Un superconductor se comporta como se muestra en la figura 4b. En el superconductor no solo se cumple que $\dot{\vec{B}} = 0$, sino también $\vec{B} = 0$, independientemente de la trayectoria por la que el estado es alcanzado. Este efecto es llamado, en honor a sus descubridores, el *efecto Meissner-Ochsenfeld*. Debido al efecto Meissner, el estado magnético de un superconductor puede describirse como diamagnetismo ideal.

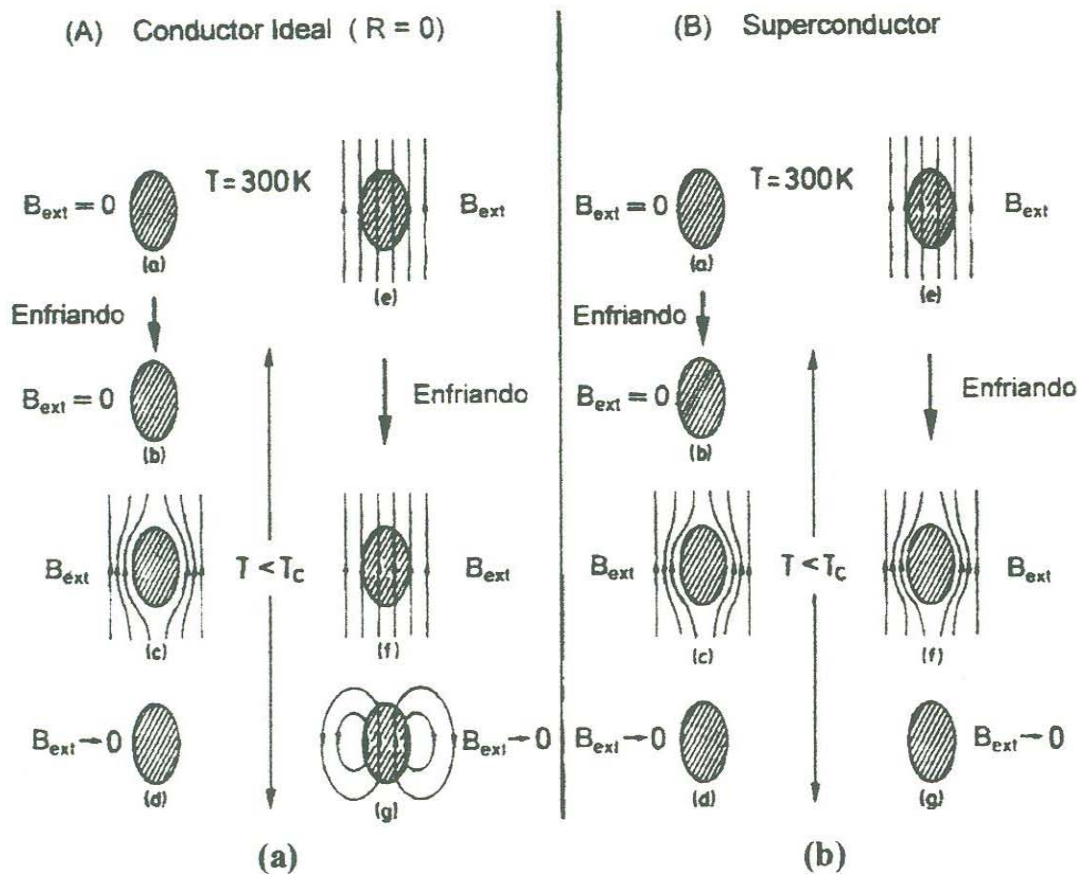


Figura 1.4. (a) Conductor ideal sometido a un campo magnético externo B_{ext} ,
 (b) Superconductor sometido a un campo magnético externo.

Las corrientes de superficie persistentes mantienen una magnetización $\mathbf{M} = -\mathbf{H}_{ext}$ en el interior y esta magnetización es exactamente opuesta al campo magnético aplicado \mathbf{H}_{ext} . Una de las propiedades más interesantes de un superconductor es precisamente su diamagnetismo o impermeabilidad a los campos magnéticos. Cuando es enfriado en un campo magnético, de menor valor que un valor conocido como campo crítico, un superconductor repele el campo magnético cuando se alcanza la temperatura crítica. La forma en que este proceso ocurre divide a los materiales superconductores en dos tipos: En los materiales Tipo I el campo magnético es excluido totalmente del interior, hasta que se alcanza el valor de H_c , figura 5(I), a partir de este valor el campo penetra totalmente en la muestra y la resistencia eléctrica normal es restablecida. En los materiales Tipo II [Firth 1972, Rose-Innes 1994], figura 5(II), mientras el estado superconductor persiste para campos menores que un campo magnético bajo H_{c1} , puede observarse una penetración parcial de campos magnéticos mayores que H_{c1} hasta que se pierde la superconductividad cuando se alcanza un campo crítico mayor, H_{c2} . Puede

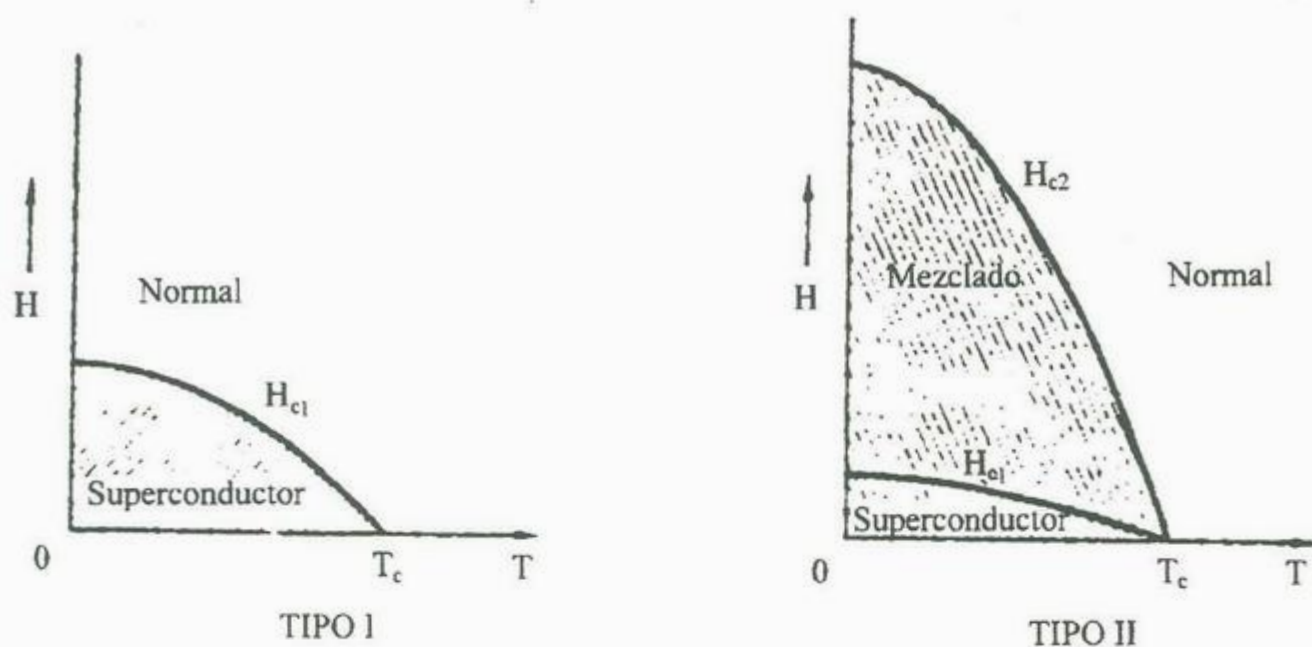


Figura 1.5. Diagramas de fase para un superconductor tipo I y tipo II. En este último pueden observarse las regiones del Superconductor Tipo I, el estado de Vórtices o tipo II y el estado Normal (N).

1.3 Las ecuaciones de London

Puesto que la ley de Ohm, tal y como la conocemos, no tiene aplicación para explicar en una forma puramente fenomenológica la superconductividad, particularmente de los efectos que definen al estado superconductor, se requiere una modificación de las ecuaciones electrodinámicas convencionales. Con esta finalidad, en 1935 los hermanos London [London 1935] publicaron un artículo en donde describen las modificaciones necesarias a las ecuaciones electrodinámicas clásicas (las ecuaciones de Maxwell siempre son válidas) para incluir el término de resistividad nula $\rho = 0$. Para realizar dicha modificación usaron el modelo de los dos fluidos, en donde de la densidad total de electrones, n , una fracción n_s se comporta en forma anómala y representa a los electrones superconductores. Estos últimos no tienen una contribución a la resistividad, por lo que pueden ser acelerados libremente por un campo eléctrico. De tal forma que si v_s es su velocidad, la ecuación de movimiento puede escribirse como:

$$m\dot{\vec{v}}_s = -e\vec{E} \quad (1.4)$$

donde m es la masa del electrón, e su carga eléctrica y E es el campo eléctrico aplicado. Para la densidad de corriente $\vec{j}_s = -en_s\vec{v}_s$ del electrón superconductor (densidad n_s) la primera ecuación de London es

$$\dot{\vec{j}}_s = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} \quad (1.5)$$

que obedece la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\vec{j}_s) = E \quad (1.6)$$

con

$$\ell = \frac{m}{n_s c^2} \quad (1.7)$$

con esto y la ecuación de Maxwell (ley de Faraday) $\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}}$, se tiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (\ell \times \vec{j}_s + \vec{B}) = 0 \quad (1.8)$$

Esta ecuación describe el comportamiento de un conductor ideal ($\rho = 0$), pero no el diamagnetismo ideal asociado con el efecto Meissner-Ochsenfeld que es la expulsión de un campo magnético. De esta ecuación o de la presentada líneas arriba para la ley de Ohm, $I R$, lo único que se desprende es que el flujo magnético a través de un circuito conductor permanece constante. Integrando la ecuación anterior da una constante de integración, la cual, si se toma como cero, da la segunda ecuación de London en la cual el efecto M-O es descrito correctamente:

$$\nabla \times \vec{j}_s = -\frac{1}{\ell} \vec{B} \quad (1.9)$$

para describir un superconductor en un campo magnético tenemos ahora las dos ecuaciones de London:

$$\vec{E} = \lambda_L \dot{\vec{j}}_s, \quad (1.10)$$

$$\vec{B} = -\lambda_L \nabla \times \vec{j}_s \quad (1.11)$$

Estas ecuaciones son las equivalentes a la ley de Ohm para un conductor normal.

Si las combinamos con la ecuación de Maxwell, $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s$ en dos dimensiones, tomando la solución de estas ecuaciones en un superconductor semi-infinito en un campo magnético homogéneo $\mathbf{B} = (B_x, 0, 0)$, tendremos

$$\frac{\partial^2 B_x}{\partial z^2} - \frac{\mu_0}{\lambda_L} B_x = 0 \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial^2 j_{sy}}{\partial z^2} - \frac{\mu_0}{\lambda_L} j_{sy} = 0 \quad (1.13)$$

Cuyas soluciones son

$$B_x = B_x^0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\mu_0}{\lambda_L}} z\right) = B_x^0 \exp\left(-z/\lambda_L\right) \quad (1.14)$$

y

$$j_{sy} = j_{sy}^0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\mu_0}{\lambda_L}} z\right) = j_{sy}^0 \exp\left(-z/\lambda_L\right), \quad (1.15)$$

respectivamente, de las que podemos ver que el campo magnético realmente penetra al superconductor, sin embargo, el campo decae exponencialmente en el interior sobre la llamada longitud de penetración de London

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (1.16)$$

La solución para j_{sy} indica que las corrientes superconductoras, las cuales apantallan el interior del superconductor contra campos externos, también decaen exponencialmente con la distancia dentro del sólido. Los valores típicos obtenidos para λ_L son del orden de 10^{-5} cm. De esta forma se puede apreciar que las ecuaciones de London contienen al efecto Meissner, es decir, $B = 0$, pero con la restricción de que el campo B desaparece continuamente en la superficie del superconductor.

1.4 Teoría de Ginsburg-Landau

V. L. Ginsburg y L. D. Landau [Ginsburg 1950] desarrollaron en 1950 una teoría fenomenológica que resulta efectiva para predecir el comportamiento macroscópico de materiales superconductores, sobre todo en lo que al campo crítico y la diferencia entre los tipos de materiales superconductores se refiere. Basada en una aproximación termodinámica, en la cual la energía libre total es la parte más importante, en lugar de excitaciones espectrales detalladas, y haciendo uso de la mecánica cuántica, la primera suposición de la teoría de G-L es que el comportamiento de los electrones superconductores puede describirse mediante una función de onda efectiva ψ (pequeña y con lenta variación espacial) tal que cumple:

$$|\psi|^2 = n_s, \quad (1.17)$$

donde n_s es la densidad de los electrones superconductores.

Ginsburg y Landau suponen que la densidad de energía libre del estado superconductor, f_{s0} , en ausencia de un campo magnético, difiere de la densidad de energía libre del estado normal, f_{n0} , por una cantidad que puede ser desarrollada en serie de potencias de $|\psi|^2$ y $|\nabla \psi|^2$

$$F_{s0} - F_{n0} = \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (1.18)$$

donde α y β son constantes, m^* es la masa reducida y e^* la carga efectiva. A partir de estas consideraciones, G-L derivaron una ecuación diferencial para ψ dada por

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi + \beta |\psi|^2 \psi = -\alpha(T) \psi \quad (1.19)$$

la cual es muy análoga a la ecuación de Schrodinger para una partícula libre, pero con un término no lineal. La ecuación correspondiente para la supercorriente viene dada por

$$\vec{J}_s = \frac{e^* \hbar}{i 2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A} \quad (1.20)$$

y es la misma ecuación conocida para partículas de carga e^* y masa m^* .

Con este formalismo Ginsburg y Landau fueron capaces de predecir efectos no lineales en campos suficientemente fuertes, para cambiar n_s o $|\psi|^2$, y analizar la variación espacial de n_s . Un triunfo de esta teoría fue el manejo del llamado estado intermedio de los superconductores, en el cual coexisten el estado normal y el superconductor bajo la presencia de $H \approx H_c$.

La teoría de Ginsburg Landau introduce una longitud característica, ahora conocida como la longitud de coherencia dependiente de la temperatura

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^* \alpha(T)|^{1/2}} \quad (1.21)$$

la cual caracteriza la distancia sobre la cual $\psi(\mathbf{r})$ puede variar sin un incremento indebido de energía. Para un superconductor típico puro, $\xi \approx 3000 \text{ \AA}$.

Evidentemente, si $\psi = 0$, la ecuación (1.18) se reduce a la energía libre del estado normal

En 1959 Gor'kov demostró que la teoría de GL es derivable como un caso límite riguroso de la teoría microscópica BCS [Gor'kov 1959].

1.5 Teoría BCS

En esta sección se discuten brevemente las principales características del mecanismo microscópico que condujo a la primera teoría que explicó el fenómeno de la superconductividad. En particular se analiza la interacción atractiva e-e, que puede resultar de la interacción entre electrones y fonones, la cual forma la base de la teoría BCS. El tema es complicado debido a que es un problema de muchos cuerpos y a que requiere de formalismos matemáticos avanzados como lo es la segunda cuantización, sin embargo, no es el propósito de esta tesis hacer una revisión minuciosa del formalismo seguido en la teoría BCS, por lo que sólo daremos una visión general de los fundamentos teóricos más importantes.

1.5.1 Interacción electrón-electrón y electrón-fonón

Por medio de la aproximación del electrón independiente, la teoría de bandas ha podido explicar muchas propiedades de los sólidos, entre ellas, la diferencia que existe en la conductividad eléctrica entre un metal, un semiconductor y un aislante. Sin embargo, dicha teoría de bandas no considera la correlación entre electrones en un cristal, la razón es inherente a la aproximación del electrón independiente. La teoría de bandas no niega la interacción electrón-electrón, sino que la reemplaza por una interacción promedio mediante la aproximación de Hartree-Fock, en la cual se asume que el movimiento de un electrón es estadísticamente independiente de los demás. La aproximación de Hartree-

Fock toma un solo electrón y a los restantes los considera como una contribución al potencial promedio dentro del cual el electrón se mueve, lo que conduce a una ecuación integro-diferencial autoconsistente.

La descripción completa de las interacciones e-e dentro de un sólido es complicada, sabemos de antemano de la interacción e-e directa de tipo coulombiano, pero los electrones en un sólido pueden interactuar indirectamente por medio de algunas excitaciones elementales de la red; tal es el caso de la interacción e-e mediada por fonones, la cual puede analizarse a través del hamiltoniano de Frohlich. Dicho hamiltoniano [Frohlich, 1950] se obtiene empleando la aproximación adiabática, es decir, se toma en cuenta que la masa de los electrones es muy pequeña comparada con la masa de los iones ($m/M \approx 10^{-3}$). Se puede considerar también que los electrones se mueven en un campo de iones fijos que ocupan posiciones determinadas en el espacio. El Hamiltoniano de Frohlich, que sirve de base para la formación de los pares de Cooper en la teoría BCS de la superconductividad está dado por:

$$H_F = \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k + \sum_q \hbar \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{k,k'} M_{k,k'} (a_{-q}^+ + a_q) c_k^+ c_{k'}, \quad (1.22)$$

en donde los dos primeros términos de la ecuación representan el hamiltoniano, H_0 , de un sistema de electrones y fonones que no interactúan y el tercer término corresponde a la interacción electrón-fonón. c_k^+ y c_k son los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, de un electrón con vector de onda k ; a_q^+ y a_q son los operadores de creación y aniquilación de un fonón con vector de onda q y $M_{k,k'}$ son los elementos de matriz de la interacción electrón-fonón.

Uno de los efectos de la interacción electrón-fonón es que produce una interacción atractiva e-e mediada por fonones. Una forma de estudiar dicha interacción es realizando una transformación canónica en el hamiltoniano de Frohlich, $H_F = H_0 + H_{e-f}$, de donde se obtiene [Navarro 1992]:

$$H' = H_0 + \sum_{k,k',q} |M_q|^2 \frac{\hbar\omega_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 - (\hbar\omega_q)^2} C_{k'+q}^+ C_{k-q}^+ C_k C_{k'} +$$

+ términos que contienen sólo operadores de dos electrones (1.23)

Para que se obtenga una interacción atractiva en este hamiltoniano debe cumplirse que:

$$\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} < \hbar\omega_q, \quad (1.24)$$

lo que permite que pares de electrones formen estados ligados con menor energía que la correspondiente a dos electrones libres. La existencia de los llamados pares de Cooper, en los cuales dos electrones con vectores de onda y espines opuestos forman un estado apareado, es la base de la teoría BCS de la superconductividad. Cabe mencionar que el resultado anterior no sólo es válido para fonones sino también para cualquier tipo de excitación.

1.5.2 Teoría BCS

La interacción atractiva entre los electrones en un metal es el ingrediente básico de la explicación de la superconductividad en la teoría BCS [Bardeen 1957]. Esta interacción, mediada por fonones virtuales, debe ser mayor que la repulsión de Coulomb. Se considera que un electrón de conducción deforma la red y un segundo electrón de conducción se siente atraído por esta deformación y, en cierta forma ligado al primer electrón, que físicamente puede estar muy alejado del segundo.

Es claro que estamos tratando con una nueva fase del gas de electrones en un material que presenta la propiedad inusual de una conductividad eléctrica "infinitamente alta". Conociendo el mecanismo de la interacción atractiva, en 1956 Cooper [Cooper 1956] dio una aportación importante al conocimiento de esta nueva fase, demostrando que si se tiene una interacción atractiva entre los electrones, por pequeña que esta sea, el mar de Fermi de los electrones de conducción es inestable y se produce un estado ligado llamado par de Cooper. Al moverse a través del sólido, y debido a su carga negativa, un electrón deja detrás de sí una trayectoria de deformación afectando la posición de los núcleos de los iones. Esta trayectoria está asociada con un incremento en la densidad de carga

positiva, debida a los núcleos de los iones, la cual tiene un efecto atractivo sobre un segundo electrón. La deformación de la red, por lo tanto, causa una atracción débil entre pares de electrones. Esta interacción atractiva e-e es retardada debido al movimiento lento de los iones en comparación con la casi instantánea repulsión coulombiana entre electrones; al instante en que un electrón pasa, los iones reciben un impulso, el cual, solo después de que el electrón ha pasado, conduce a un desplazamiento y por lo tanto a una polarización de la red. La deformación de la red alcanza su máximo a una distancia del primer electrón que puede ser estimada a partir de la velocidad del electrón (velocidad de Fermi $\sim 10^8$ cm/s) y el periodo de la máxima vibración fonónica ($2\pi/\omega_D \sim 10^{-13}$ s). Los dos electrones correlacionados por la deformación de la red tienen así una separación aproximada de 1000 \AA . Esto corresponde al “tamaño” estimado de un par de Cooper. El rango de interacción extremadamente grande entre los dos electrones explica porqué la repulsión coulombiana pasa a ser insignificante; es completamente apantallada en distancias de unos pocos angstroms.

Cooper discutió el problema de adicionar dos electrones a un metal cuando este se encuentra a una temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{K}$, debido a que a dicha temperatura todos los estados electrónicos que se encuentran por debajo de la energía del nivel de Fermi (E_F) están ocupados y, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, los dos electrones adicionados al mar de Fermi deben ocupar estados con energía mayor que la energía E_F , por lo que la suma de la energía cinética de ambos electrones debe ser mayor que $2E_F$; sin embargo Cooper demostró que al formarse un par de electrones de espines opuestos, y con momentos iguales y opuestos, la cantidad en que baja la energía potencial debido a la interacción atractiva de dicho par de electrones es mayor que la cantidad en que es excedida la energía cinética de $2E_F$, por lo tanto, la energía potencial de ambos electrones es menor que $2E_F$, formándose así un estado ligado.

La teoría BCS extiende el análisis de Cooper aplicándolo al problema de la interacción de muchos electrones, limitando, mediante el principio de exclusión de Pauli aquellos estados que puede ocupar el par interactuante al ocurrir los procesos de dispersión, ya que al dispersarse no pueden ocupar cualquier estado, puesto que algunos estados estarán ocupados de antemano por otros electrones.

La teoría BCS explica el efecto Meissner-Ochsenfeld, la atenuación ultrasónica y además explica los calores específicos entre las fases normal y superconductor en función de una brecha de energía. Por otro lado, da las bases para el entendimiento del tunelaje entre superconductores. También a partir de la teoría BCS se encuentra una expresión para la temperatura de transición superconductor, dada por [Timkham 1975, Rosse-Innes 1994]:

$$T_c = \Theta_D \exp(-1/g)$$

donde Θ_D = Temperatura de Debye

$$g = N(0)V$$

con $N(0)$ = Densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi,

V = Elemento de matriz del potencial atractivo entre dos electrones.

Debido a que la teoría BCS es una teoría de acoplamiento “débil”, es decir, una teoría que toma la atracción entre dos electrones para formar un par de Cooper como una atracción débil, la temperatura de transición superconductor obtenida por la teoría BCS solo es aplicable a materiales que presentan acoplamiento débil, los que, en general, tienen una T_c pequeña [Bardeen 1957, Timkham 1975].

De la expresión para T_c calculada por BCS, se puede ver que la temperatura de transición varía fuertemente con respecto a V . Desafortunadamente no hay cálculos teóricos precisos de V , por lo que no se puede esperar que la expresión para T_c dada por esa ecuación sirva para predecir temperaturas de transición superconductor con exactitud; sin embargo para los superconductores conocidos se puede determinar $N(0)V$ a partir de la temperatura de transición superconductor que se les haya medido. Los valores que se han obtenido de esta forma concuerdan razonablemente bien con los valores de $N(0)V$ que se han obtenido teóricamente. La teoría BCS predice la existencia de un gap de energía $E_g = 2\Delta$ que decrece con la temperatura, anulándose en $T = T_c$. La forma de la curva a sido confirmada con los experimentos en superconductores de baja temperatura crítica al compararla con la brecha energética obtenida experimentalmente en Indio, Estaño y Plomo como se aprecia en la figura 1.6 [Rose-Innes 1978]. La teoría también predice que la temperatura crítica se relaciona con la brecha energética, en el cero absoluto, por la relación

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.5kT_c,$$

Donde k es la constante de Boltzmann. En la tabla 1 se proporcionan valores experimentales obtenidos por Richards y Tinkham [Bardeen 1961] con un error estimado de $\pm 0.2\%$ en cada caso.

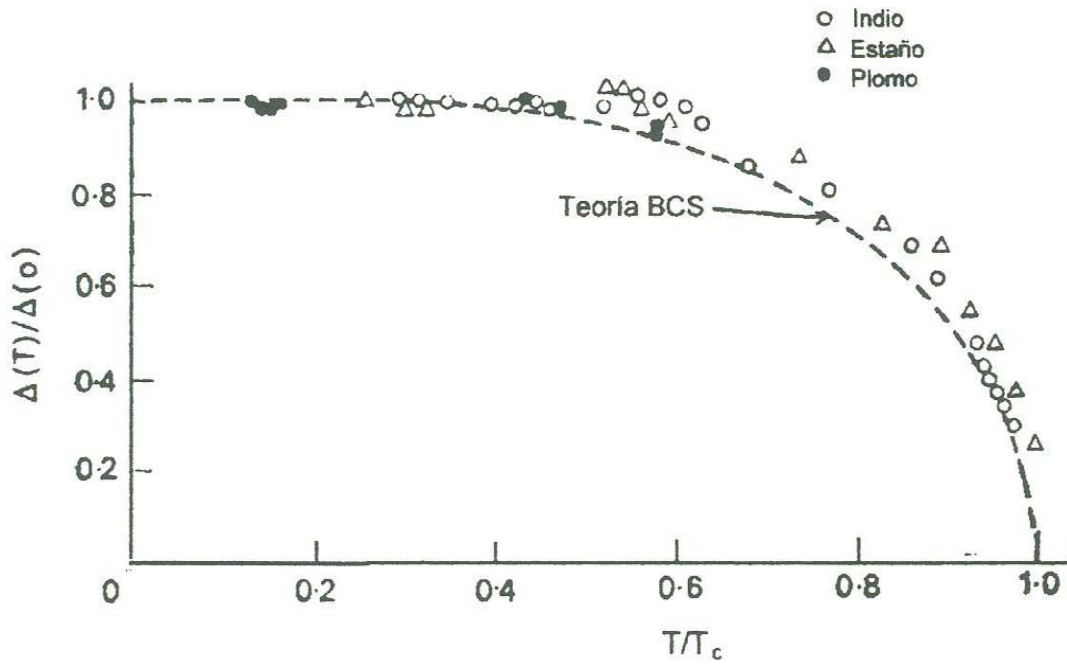


Figura 1.6. Variación del gap energético, Δ , con la temperatura. Predicción teórica (línea punteada) comparada con la determinación experimental de varios materiales: Indio (círculos), Estaño (triángulos), Plomo (puntos).

Tabla 1. Cociente del gap energético, a $T = 0$, sobre kT_c

Superconductor	$2\Delta(0)/kT_c$ (experimental)
Indio	4.1
Estaño	3.6
Mercurio	4.6
Vanadio	3.4
Plomo	4.1

La teoría BCS predice la existencia de un gap energético, la temperatura crítica y explica el origen del efecto isotópico en los materiales superconductores de baja temperatura. También predice el comportamiento exponencial del calor específico observado experimentalmente a muy bajas temperaturas, y la existencia del quantum de flujo magnético, $h/2e$, así como el comportamiento de otros parámetros macroscópicos tales como el efecto Meissner, la corriente crítica y el campo crítico [Bardeen 1957].

Aunque a nuestro entendimiento del fenómeno de la superconductividad ha aumentado considerablemente, hasta ahora, después de 88 años del descubrimiento de la misma, no hay una teoría completa que proporcione una base sobre la cual se puedan hacer predicciones para diseñar materiales superconductores. El progreso en el descubrimiento de los materiales que no ofrecen resistencia al flujo de la corriente eléctrica ha sufrido particularmente de esta falta de predictibilidad teórica, por lo que el descubrimiento de nuevos materiales ha sido principalmente el resultado de un tratamiento empírico.

1.6 Materiales superconductores

1.6.1 Tabla periódica

Como vimos al principio de este capítulo, la superconductividad no es característica exclusiva de algunos elementos. Aunque la mayoría de los materiales superconductores conocidos tiene una estructura cristalina inorgánica, esta no es una característica general, actualmente hay polímeros superconductores. Muchos compuestos cerámicos policristalinos, aislantes algunos de ellos, y semiconductores otros, son superconductores a bajas temperaturas.

Con el advenimiento de los óxidos cerámicos superconductores se abrió la puerta para dar paso a los superconductores de alta temperatura así como a otros tipos de compuestos superconductores diferentes. A continuación se da una descripción de los más connotados materiales superconductores.

1.6.2 Fases de Chevrel

Los compuestos que forman la clase de calcogenuros de molibdeno ternarios del tipo $M_xMo_6X_8$, donde M es un metal y $0 < x < 4$, conocidos como las fases de Chevrel [Chevrel 1971, Fischer 1990], contienen una serie de compuestos superconductores. Muchos de esos compuestos tienen propiedades notables: algunos tienen campos magnéticos críticos altos, otros contienen una celda regular formada por iones magnéticos, y exhiben propiedades poco conocidas, como la superconductividad reentrante, coexistencia de orden antiferromagnético y superconductividad y superconductividad inducida mediante la aplicación de campos magnéticos. El elemento estructural esencial en esos compuestos es un agrupamiento octahédrico Mo_6 y la mayoría de sus propiedades poco usuales pueden entenderse como un resultado de la estructura de agrupamiento tan particular.

Para propósitos prácticos estos fueron los primeros superconductores de alta temperatura crítica. Un ejemplo típico es el $PbMo_6S_8$, con una T_c de 15.2 K y un campo crítico H_{c2} de 60 T. Las fases de Chevrel son descritas por la fórmula química $M_xMo_6X_8$, donde x es generalmente 1, M es uno de los más de 40 elementos marcados con un asterisco en la tabla 1.1 y X es generalmente un calcogenuro (S, Se o Te) u ocasionalmente un halogenuro polarizable (Br o I). La novedad en esos materiales es debida a la presencia de una de las dos unidades estructurales cúbicas fundamentales Mo_6L_8 o Mo_6L_{12} mostrado en la figura 1.9 [Chevrel 1971]. Esos bloques estructurales contribuyen con la mayor parte de los electrones de valencia por unidad de fórmula (95% en el caso del $PbMo_6S_8$). Los bloques Mo_6S_8 en la celda unitaria del compuesto $PbMo_6S_8$ son combinados con los átomos de Pb para formar una estructura tipo CsCl, con el Pb reemplazando al Cs y Mo_6S_8 reemplazando al Cl y siendo ligeramente distorsionada uniaxialmente a lo largo de su eje (111). Estos compuestos, además de formarse en gran número, tienen diversas características, los hay que son aislantes, ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, superconductores, ferromagnéticos que se vuelven superconductores ante la acción de un campo magnético, etc.

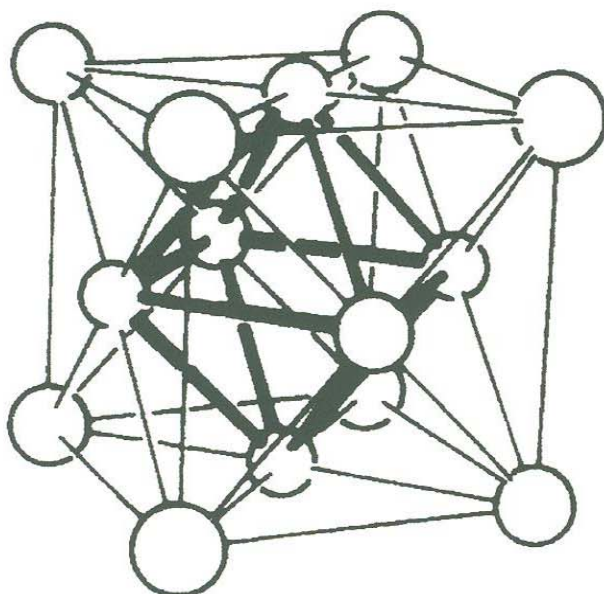


Figura (7). Estructura cristalina básica de una fase de Chevrel [Chevrel 1986, Fischer 1990]

1.6.3 Superconductores magnéticos

Debido a que los elementos magnéticos no son superconductores, y dado que el magnetismo rompe el estado superconductor, inicialmente se creía que los compuestos con impurezas magnéticas no formarían el estado superconductor, sin embargo, el compuesto formado por $(\text{Ce}-R)\text{Ru}_2$, donde R representa uno de los elementos pesados conocidos como tierras raras, tales como Gd, Tb, Dy, Er, u Ho, puede soportar impurezas magnéticas hasta del 30% antes de que desaparezca el estado superconductor y no son los únicos que presentan este fenómeno y otros como la superconductividad inducida mediante la aplicación de campos magnéticos altos [Firth 1972].

1.6.4 Fermiones pesados

Los compuestos del tipo URu_2Si_2 tienen un comportamiento sin igual [Ott 1992, 1993], son superconductores a muy bajas temperaturas, $< 1 \text{ }^\circ\text{K}$, y sobre todo sus electrones se comportan como si tuvieran una masa efectiva de 192. Lo que caracteriza al URu_2Si_2 , al

UPt₃ y otras aleaciones de la misma familia [Ott 1992] como el CeAl₃, CeCuSi₂ y el U₂Zn₁₇, es que todos ellos están formados por la asociación de una tierra rara, (el cerio), o un actínido (uranio), con uno o varios metales distintos. Los elementos pesados (U o Ce) proporcionan a la aleación electrones “5f” que están fuertemente unidos a su átomo. Los elementos mas ligeros (Al, Cu, Be, Pt, Zn,...), proporcionan a su vez electrones p o d que tienen mayor libertad de desplazamiento. Al combinar estos dos tipos de elementos, se obtienen electrones casi localizados alrededor de los átomos de uranio, provenientes de los orbitales f, pero que pueden saltar de uno a otro debido a la adición de orbitales p. La razón por la que la masa efectiva es tan elevada, se justifica debido a que los electrones están interactuando fuertemente con los átomos de uranio y también por una fuerte interacción entre sí. El calor específico del UBe₁₃ varía con el cubo de la temperatura, y no exponencialmente como lo hace la mayoría de los superconductores. El campo crítico del UBe₁₃ parece ser el más elevado jamás observado [Ott 1994].

1.6.4 Superconductores de alta temperatura Crítica

Superconductores por agujeros

El origen de los superconductores de alta T_c, descubiertos por Bednorz y Muller fue el compuesto La₂CuO₄, con una estructura tipo perovskita similar a la del sistema K₂NiF₄, impurificada con bario, dando como resultado el compuesto La_{2-x}Ba_xCuO₄, con una temperatura crítica 30 °K, cuyos portadores de carga son agujeros. Al sustituir el La por otros lantánidos, tales como Y, Gd, Ho, Eu, etc., se formó otra fase superconductora. El primero de esta familia [Chu 1987, Cava 1987] fue el YBa₂Cu₃O_{7-δ}, con una temperatura crítica hasta de 93°K, conocida como la familia R123, donde R tierra rara, por la estequiometría de sus componentes atómicos: 1Y, 2Ba y 3Cu en la fórmula. En este compuesto, al igual que en su predecesor, los portadores de carga son agujeros, es decir es un material tipo n en su estado normal. Estos cupratos tienen la característica adicional que forman planos de Cu-O, los cuales, como varemos en el capítulo II, son muy importantes para la superconductividad en este tipo de compuestos.

Las temperaturas críticas más altas dentro de los cupratos las tienen aquellos que se forman con la fórmula AB₂Ca_nCu_{n-1}O_{2n-6}, donde n = 0,1,2,3 o 4, A = Bi o Tl, B = Sr o Ba, en donde es representativo el TlBa₂Ca₂Cu₃O₁₀ con una T_c = 125 °K [Bourdillon

1994]. El Bi2223 tiene una T_c de 110 °K y el sistema $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$ tiene normalmente una $T_c = 133$ °K a presión ambiental y alcanza hasta 164 °K bajo altas presiones [Lynn 1990].

Superconductores por electrones

El sistema $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [Tokura 1987], con $\text{Ln} = \text{Nd}$ y $x = 0.15$ tiene una temperatura crítica de 24 °K. También se forma con $\text{Ln} = \text{Pr}$ o Sm y su estructura cristalina es similar a los LnBaCuO , donde $\text{Ln} = \text{lantánido}$, pero el Ce tiene una valencia 4, por lo que la impureza es un donador de electrones. Los experimentos realizados para determinar el coeficiente Hall, a temperaturas por arriba de la T_c , han dado como resultado un coeficiente negativo [Tokura 1989], es decir, los portadores de carga son electrones, en contraste con la mayoría de los superconductores de alta temperatura en donde los portadores son huecos. Una distinción sobresaliente entre ambos tipos de sistemas está en que los superconductores tipo p tienen una temperatura crítica mucho más baja que los sistemas dopados con huecos.

Sistemas de alta T_c no-cupratos

El sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ no es un cuprato, tampoco tiene la formación de planos del tipo de los compuestos que tienen cobre y su T_c es de 30 K cuando $x = 0.375$ [Takagi 1986]. Su estructura cristalina es de una perovskita cúbica, como SrTiO_3 . Este último es un superconductor a bajas temperaturas con una $T_c = 0.39$ °K, sin embargo, el compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ no es superconductor cuando $x = 0$, pero el dopado con el ión alcalino monovalente crea agujeros aceptores que lo convierten en un superconductor.

El compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ tiene una química cristalina compleja porque el ion Bi típicamente tiene una valencia de 3 o 5, pero ocupa un sitio con una valencia típica de 4. Los portadores superconductores pueden ser producidos en otras formas también, por ejemplo, con sustituciones por Bi como en el compuesto $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ el cual tiene una T_c de 33 °K [Tajima 1985, Cava 1988].

Capítulo 2

Cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica

2.1 Introducción

En este capítulo se describen las principales características de la estructura cristalográfica, y las propiedades de transporte de carga y calor, de las cerámicas superconductoras de alta temperatura haciendo énfasis en la familia cuyo precursor es la perovskita tipo La_2CuO_4 . Se describe la primera cerámica superconductora de alta temperatura descubierta por Bednorz y Müller en 1986 [Bednorz, 1986], el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, y dos de sus variantes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, los dos primeros conductores por agujeros y el último por electrones. También se describe el sistema objeto de este estudio, el $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, perteneciente a la familia $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, conocida como la familia *R123*, donde *R* = *tierra rara o lantánido*, cuyo representante más estudiado es el Y123. Se describen también algunas otras cerámicas superconductoras de alta temperatura, sobre la base del Bi, Tl o Hg. Dentro de la familia del Bi, una excepción la representa el sistema formado por Bi-K-Ba-O, el cual no es un cuprato, es decir no tiene planos de Cu-O como todos los demás cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica.

Una característica de los compuestos superconductores de alta temperatura crítica, los llamados cupratos, es que en su estructura de celda unitaria básica aparecen uno o más planos formados por átomos de Cu-O, conocidos como planos CuO_2 , los cuales se encuentran separados del resto de la celda unitaria por capas de otros átomos. Aunque algunos de los compuestos superconductores de alta temperatura crítica requieren de una estructura cristalina de fase ortorrómbica para ser superconductores, básicamente todos se sintetizan en una estructura cristalina tetragonal. Los portadores de carga en la mayoría de estos compuestos son huecos, sin embargo, también los hay con portadores de carga por electrones [Dagotto 1994].

2.2 Estructuras tipo Perovskita

La estructura de los compuestos superconductores de alta temperatura tienen su origen en la estructura cristalina tipo perovskita [Galasso, 1990], la cual tiene la fórmula general ABO_3 , y cuyo arreglo atómico fue encontrado primeramente en el mineral de $CaTiO_3$. La celda unitaria se ha venido representando cotidianamente por iones de calcio en las esquinas de un cubo, aun cuando se sabe que tienen una estructura ligeramente ortorrómbica, con iones de titanio en el centro del cuerpo e iones de oxígeno en el centro de las caras [Dagotto, 1994] como se aprecia en la figura 3.1. En la estructura perovskita, el catión A es coordinado con doce iones de oxígeno y el catión B con 6, donde el catión A es normalmente mayor que el catión B.

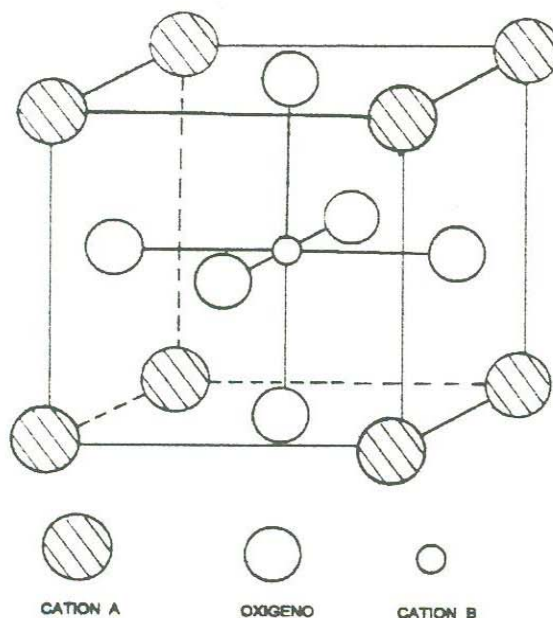


Figura 2.1. Esquema representativo de la estructura cristalina de una perovskita tipo ABO_3 , como el que presenta el $BaTiO_3$.

Los óxidos de perovskitas ternarias complejas se dividen en los tipos $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$ y sus respectivas fases deficientes en oxígeno y cationes. Varias de estas contienen iones tipo B de un elemento en dos estados de valencia y no deben

confundirse con los compuestos complejos tipo perovskita, los cuales contienen elementos diferentes en diferentes estados de valencia.

Como todos los autores apuntan, el entendimiento del efecto de la estequiometría del oxígeno en la estructura de la perovskita es complejo [Johnston 1987, Geballe 1988]. En la estructura perovskita en forma de una celda cúbica, si el ion A es seleccionado como el átomo del centro, en lugar del B, entonces los iones de oxígeno están en los lados y los iones B están en las esquinas. Si B es el ión seleccionado para estar en el centro como en la figura 3.1, entonces los iones de oxígeno están en el centro de las caras y los iones A en las esquinas [Balchandran 1990].

2.3 Sistemas $\text{La}_2\text{CuO}_4 \rightleftharpoons \text{La}_{2-x}\text{Ba}_x(\text{Sr}_x)\text{CuO}_{4-\delta}$

Típicamente los nuevos materiales superconductores de alta temperatura crítica son compuestos cerámicos con una celda unitaria compleja del tipo de capas de perovskitas, las cuales vienen a ser superconductoras bajo impurificación [Vanderah 1992, Malik 1994, Shekhman 1993]. Un ejemplo clásico de estos materiales lo proporciona el sistema La_2CuO_4 , con una estructura tipo perovskita K_2NiF_4 , el cual impurificado con Ba produce el compuesto superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, con una temperatura crítica de 30 °K, descubierto por Bednorz y Müller en 1986 [Bednorz 1986]. El La_2CuO_4 es considerado como un buen ejemplo de un aislante tipo Mott [Mott 1952], también muestra fuertes correlaciones antiferromagnéticas principalmente en los planos de Cu-O [Geballe, 1988].

Una forma más adecuada de representar esta estructura es con la fórmula estequiométrica $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$, aun cuando se conocía su comportamiento aislante asociado al de un antiferromagneto, para el cual existe una estequiometría definida en el oxígeno, $y = 0$, este compuesto, sin impurezas (y con exceso de oxígeno, $y < 0$), se vuelve superconductor.

Al sustituir La con Ba en el sistema La_2CuO_4 , con la fórmula estequiométrica $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, Bednoz y Müller encontraron que se vuelve superconductor en el intervalo de sustitución de La por Ba comprendido entre $0.06 \leq x \leq 0.3$, con un máximo en $x \cong 0.2$.

A temperatura ambiente los iones que forman el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ tienen un arreglo cristalino que es una distorsión ortorrómbica de la estructura tetragonal K_2NiO_4 .

Se ha encontrado que sus propiedades cristalográficas, magnéticas, y de transporte electrónico y de calor son extremadamente sensibles a la concentración de defectos, y, del oxígeno [Shekhman 1993, Ashcroft 1976].

Al experimentar con el sistema de Bednorz y Muller, P. Chu y sus colaboradores [Chu 1987] encontraron que al aumentar la presión a la que eran sometidas las muestras superconductoras había un aumento en la temperatura crítica T_c . Supusieron entonces, que el aumento en la presión externa podría ser equivalente al incremento en la presión química o interna del compuesto. Para comprobar lo anterior estudiaron el sistema La_2CuO_4 con impurezas, no de Ba sino de otro elemento del mismo grupo alcalinotérreo, pero de menor radio iónico, esperando que la temperatura de transición superconductoras aumentara. Así surgen los estudios del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, dado que el radio iónico del Sr (1.13 Å) es menor que el del Ba (1.35 Å). Este sistema dio una temperatura crítica mayor al sistema reportado con impurezas de Ba, $T_c(\text{Ba}) = 30 \text{ K}$, mientras que $T_c(\text{Sr}) = 37 \text{ K}$ [Uchida 1991, Takagi 1987, Cava 1988]. Es importante hacer notar que la disminución progresiva del radio del ion que sustituye al La no implica un aumento indiscriminado en la temperatura crítica, como lo prueba el hecho de que al introducir impurezas de Ca en la estructura, la T_c es de 18.2 K, aunque el radio iónico sea de 0.99 Å. La celda unitaria del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, está formada de tres perovskitas básicas y sus planos de CuO_2 están apartados una distancia de 6.6 Å, aproximadamente.

La mayoría de los investigadores en este campo han llegado a la conclusión de que la superconductividad en este tipo de compuestos está ligada a procesos que ocurren en los planos de CuO_2 , mientras que las otras capas de átomos son una especie de depósito de reserva de carga que provee de esta a los planos CuO_2 [Dagotto 1994, Jorgensen 1990]. Estas reservas de carga también son característica común en todos los superconductores de alta temperatura. En los planos de CuO_2 , cada ion de cobre está fuertemente amarrado a cuatro iones de oxígeno separados por una distancia alrededor de 1.9 Å y la temperatura crítica crece en aquellos sistemas que tienen un número mayor de estos planos, los cuales se encuentran a una corta distancia entre ellos dentro de cada celda unitaria. En el sistema La-Sr-Cu-O los planos de CuO_2 son separados por dos planos de La-O los cuales forman los depósitos de reserva de carga que capturan electrones de los planos de conducción a través de la inserción de oxígeno en los sitios disponibles en la celda unitaria. En el

crystal, el oxígeno está en un estado de valencia O^{2-} . El lantano pierde 3 electrones y viene a ser La^{3+} , el cual está en una capa cerrada estable. Para conservar la neutralidad de la carga, los átomos de cobre deben estar en un estado Cu^{2+} , el cual es obtenido por la pérdida de un electrón de la capa (4s), amarrado débilmente al átomo, y también un electrón d . Esto crea un agujero en la capa d y así el Cu^{2+} tiene un spin neto de $\frac{1}{2}$ en el cristal. Cada átomo de cobre en los planos conductores tiene un oxígeno, perteneciente a la reserva de carga, arriba y abajo, en la dirección c de la celda unitaria. Esos son los llamados oxígenos apicales O_z . Entonces en este compuesto, los iones de cobre están rodeados por un octaedro formado por los oxígenos [Almasan 1991], como en una estructura perovskita [Ashcroft 1976], cuyo arreglo cristalográfico se muestra en la figura 2.2. Sin embargo la distancia $Cu-O_z$, 2.4 \AA , es considerablemente mayor que la distancia $Cu-O$ en los planos, 1.9 \AA , por lo que el amarre de los planos es mas fuerte que los del octaedro, ocasionando que los amarres dominantes estén en los planos. La mayoría de los cupratos superconductores de alta temperatura tienen oxígenos apicales y la distancia de estos últimos a los cobres es alrededor de 2.4 \AA .

Por sustitución, el La^{3+} puede ser reemplazado al azar por Sr^{2+} y así muy pocos electrones podrán ser donados a los planos de CuO_2 . Esos electrones vienen de los iones de oxígeno, cambiando su configuración de O^{2-} a O^- , creando así un agujero en la capa p . Para concentraciones muy bajas de impurezas, $x \geq 0.04$, se ha observado un comportamiento metálico y el signo del coeficiente Hall muestra que, sin embargo, los portadores siguen siendo agujeros.

En este sistema se observa una transición tetragonal-ortorrómbica, de tal forma que la superconductividad se presenta en esta última simetría.

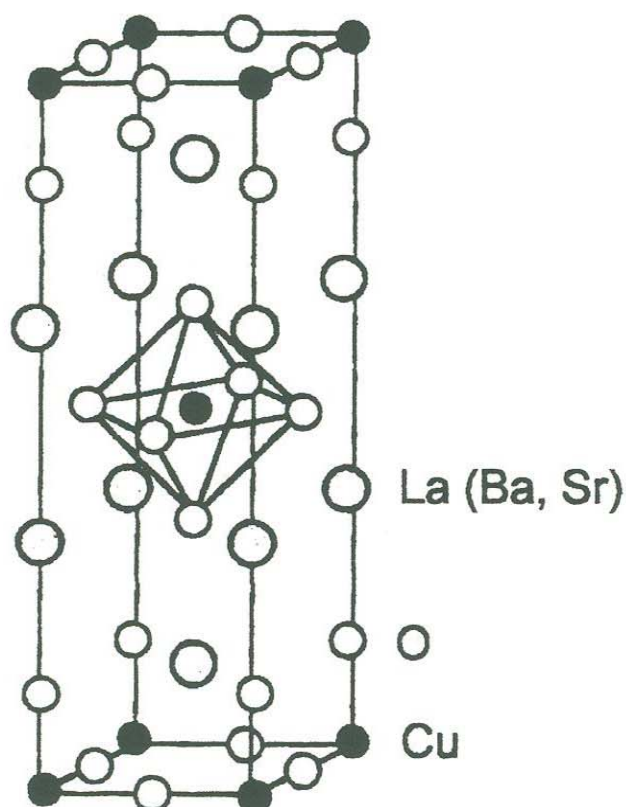


Figura 2.2 [Almasan 1991]. Estructura de un cuprato de alta temperatura crítica, $La_{2-x}(Ba_x Sr_x)CuO_{4-\delta}$, con énfasis en la posición de los oxígenos apicales.

2.4 Sistemas $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

La estructura cristalográfica de este compuesto es del tipo tetragonal centrada en el cuerpo, como se muestra en la figura 2.3 [Almasan 1991], siendo en ese aspecto igual a la del sistema $La_{2-x}(Ba_x, Sr_x)CuO_{4-\delta}$. La diferencia estructural entre los dos compuestos superconductores se encuentra en la posición que ocupan los átomos de oxígeno en la reserva de carga.

Una distinción sobresaliente entre ambos tipos de sistemas está en que los superconductores tipo *p*, La-(Ba, Sr)-Cu-O, tienen una temperatura crítica mucho más baja que los sistemas impurificados con electrones, Nd-Ce-Cu-O. El sistema $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, con $Ln = Nd$ y $x = 0.15$ tiene una temperatura crítica [Bednorz 1986] de 30 K. También se forma con $Ln = Pr$ o Sm y su estructura cristalina es similar a los $LnBaCuO$, donde $Ln =$ lantánido, pero el Ce tiene una valencia de 4+, por lo que la impureza es un donador de electrones.

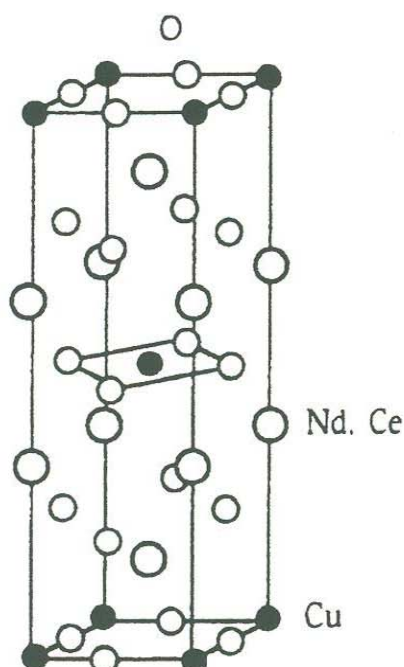


Figura 2.3 Estructura cristalina del $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$, con portadores de carga de electrones [Dagotto 1994]

La estructura cristalina correspondiente al $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ es conocida como tipo T' y se diferencia de la estructura tipo T del $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ en que esta última puede ser dotada fácilmente con agujeros, mientras que la T' sólo puede ser dotada fácilmente con electrones y la razón de esta asimetría aún no se explica del todo [Dagotto 1994, Ginsberg 1989]. En el cristal, el Cu viene a ser Cu^{2+} , el oxígeno O^{2-} y el neodimio está en un estado Nd^{3+} . Después de la sustitución, cuando el ion de neodimio es reemplazado por Ce^{4+} , los planos de CuO_2 adquieren un exceso de electrones. Esto a sido confirmado experimentalmente a través del signo del coeficiente Hall. Se cree que un electrón agregado ocupa un agujero en la capa d del cobre, produciendo una configuración de capa cerrada $s = 0$.

En la figura 2.3a [Dagotto 1994, Ginsberg 1989], se muestran en forma comparativa los diagramas de fases de un sistema dotado con agujeros y uno con electrones. Se observa que ambos compuestos presentan una fase antiferromagnética con una temperatura de Neel similar, aunque en los materiales dotados con electrones la fase antiferromagnética es más estable con el impurificado que en el otro caso, necesitándose una $x > 0.12$ para

destruir el orden de largo alcance de los spines. Cuando x es aumentada, aparece la fase superconductoras cercana al antiferromagnetismo en ambos casos. La fase con exceso de electrones indica que, en este caso, la superconductividad es un efecto relativamente pequeño comparado con el antiferromagnetismo.

El descubrimiento de los materiales superconductores de alta T_c revivió el interés en la física de los sistemas fuertemente correlacionados [Herring 1996] y en la influencia recíproca entre la transición metal-aislante (conocida como la transición de Mott) [Mott 1952], y la aparición de comportamientos magnéticos (que son típicamente antiferromagnéticos), en tales sistemas fuertemente correlacionados [Hirsch 1985]. Cualitativamente la transición de Mott es un fenómeno cooperativo de muchos cuerpos y se da como resultado de la competencia entre la tendencia de los electrones de una celda unitaria a deslocalizarse, y dispersarse dentro de bandas de energía, y la repulsión coulombiana mutua, la cual tiende a mantenerlos aparte y favorece la localización. Una repulsión coulombiana suficientemente fuerte (comparada con la energía ganada deslocalizando los electrones en bandas), puede resultar en una completa localización y aquellos sistemas en los que se espera se comporten como metales sobre la base de un esquema de una sola partícula, por ejemplo, los sistemas con un número promedio de un electrón libre por sitio en la celda, como los óxidos de vanadio estudiados por Mott [Mott 1952], muestran un comportamiento aislante.

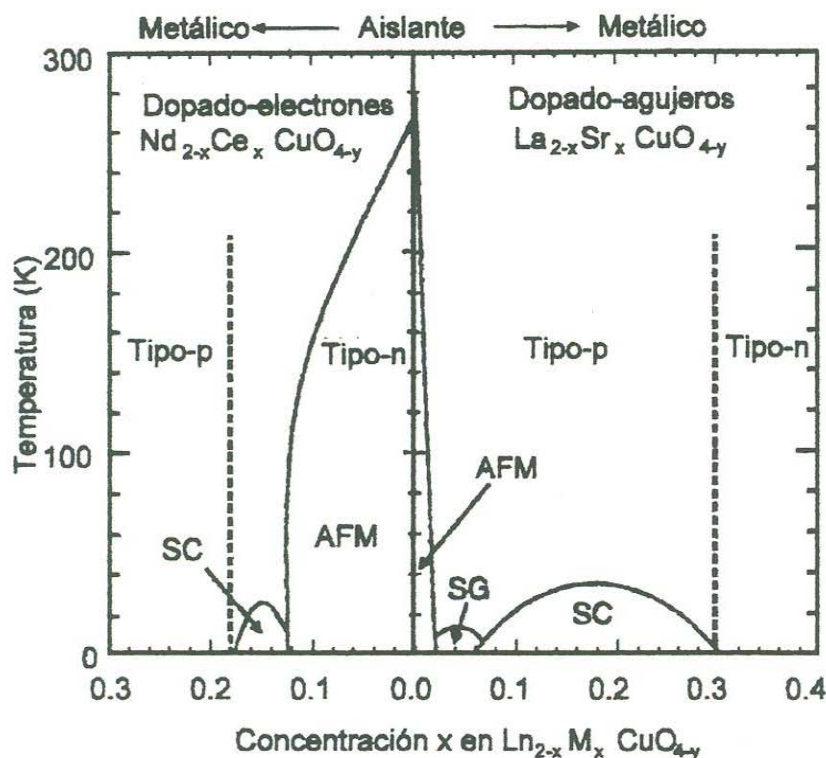


Figura 2.3a [Dagotto 1994]. Diagramas de fase de dos sistemas de la familia $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$, uno dopado con agujeros y otro dopado con electrones.

2.5 Los sistemas de la familia $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R123)

2.5.1 Estructura cristalina

Como consecuencia de que el primer superconductor de alta T_c tuvo la estructura tipo K_2NiF_4 , el La_2CuO_4 adicionado con Ba forma una estructura tetragonal superconductora, el La-Ba-Cu-O, una pretensión lógica fue producir una fase Ba-Y-Cu-O tipo K_2NiF_4 , pero los intentos de producirla dieron fases mezcladas, una de las cuales, el sistema $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, se encontró superconductora a 90 K con una estructura enteramente diferente [Wu 1987]. La celda unitaria del $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, puede describirse como tres celdas perovskitas (un ion tipo A en el centro) con los iones de Bario e Ytrio ordenados. El sistema Ba-Y-Cu-O encontrado por el grupo de investigación de Wu (1987) pertenece a la familia de los compuestos $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que forman la estructura ortorrómbica superconductora Pmmm , donde $R = \text{tierras raras}$ e Ytrio, con excepción del Ce, Yb y el

Pr, de los cuales ha surgido recientemente una controversia respecto a si forman o no el estado superconductor (Hults 1998, Cooley 1998, Zou 1998). Al margen de esta controversia, se cree que el Ce y el Yb no forman el mismo tipo de fase que los demás miembros de la familia, también conocida como familia 123, y el Pr que si forma la misma fase ortorrómbica de la familia 123, pero resulta que el sistema $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es aislante para toda δ y se ordena antiferromagnéticamente [Schaudy 1992]. La valencia del Pr fue por muchos años materia de debate, aunque a la fecha todo mundo coincide en que este toma una valencia entre +3 y +4, provocando el ordenamiento antiferromagnético [Jorgensen 1991].

El Y123 es el prototipo de esta familia, y por lo mismo es el sistema mas estudiado, en lo general su comportamiento refleja el comportamiento de los demás miembros, los cuales no han sido estudiados con tanto detalle como aquel. La estructura básica del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se muestra en la figura 2.4 (a, b); en a) se representa una estructura

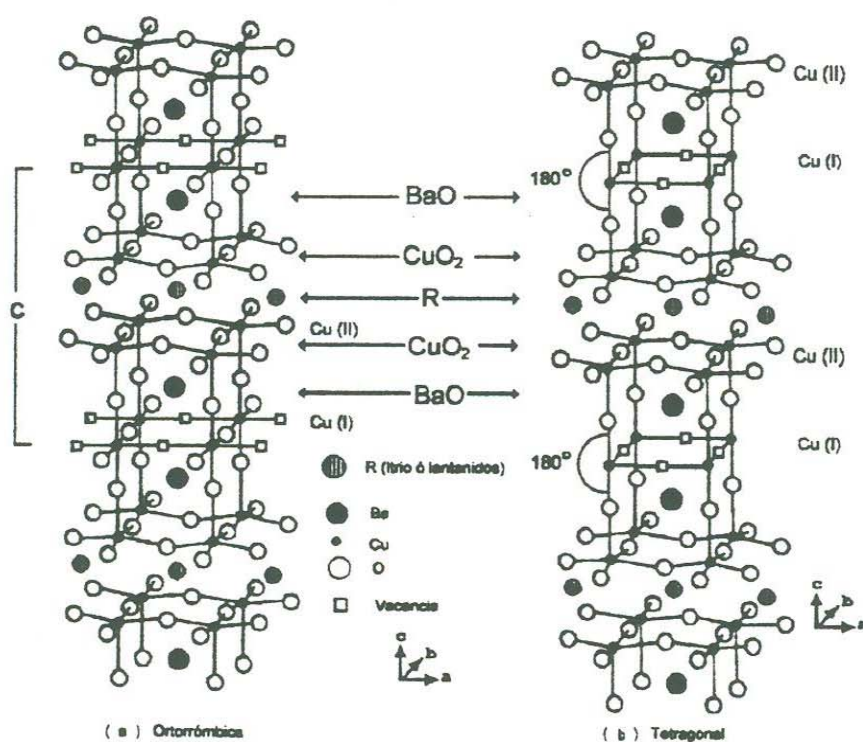


Figura 2.4 [Burns 1992]. Representación esquemática de la estructura cristalina del Y123 a) fase ortorrómbica, b) tetragonal.

cristalina de tipo tetragonal, $\delta = 1$, y en b) una ortorrómbica, $\delta = 0$. En esta estructura cristalina se tienen dos planos de CuO_2 por celda unitaria, apartados $\sim 3.2 \text{ \AA}$ aproximadamente, separados por iones de Ytrio [Burns 1992]. La figura 2.5(a) nos muestra las capas de átomos de Ba, Cu y O, que a su vez separan a los pares de planos de CuO_2 (la distancia entre los pares de planos es de 8.2 \AA , aproximadamente). Esas capas forman los depósitos de reserva de carga que proveen de esta a los planos. En similitud con el compuesto de lantano, el número de portadores en los planos de conducción está controlado por la cantidad de carga transferida entre los planos de conducción y las capas de depósito de reserva de carga. En el cristal, el ytrio está en el estado de valencia Y^{3+} , mientras que el bario está en Ba^{2+} . El cobre en los planos CuO_2 es Cu^{2+} y el oxígeno es O^{2-} . En este compuesto existen átomos de Cu en las

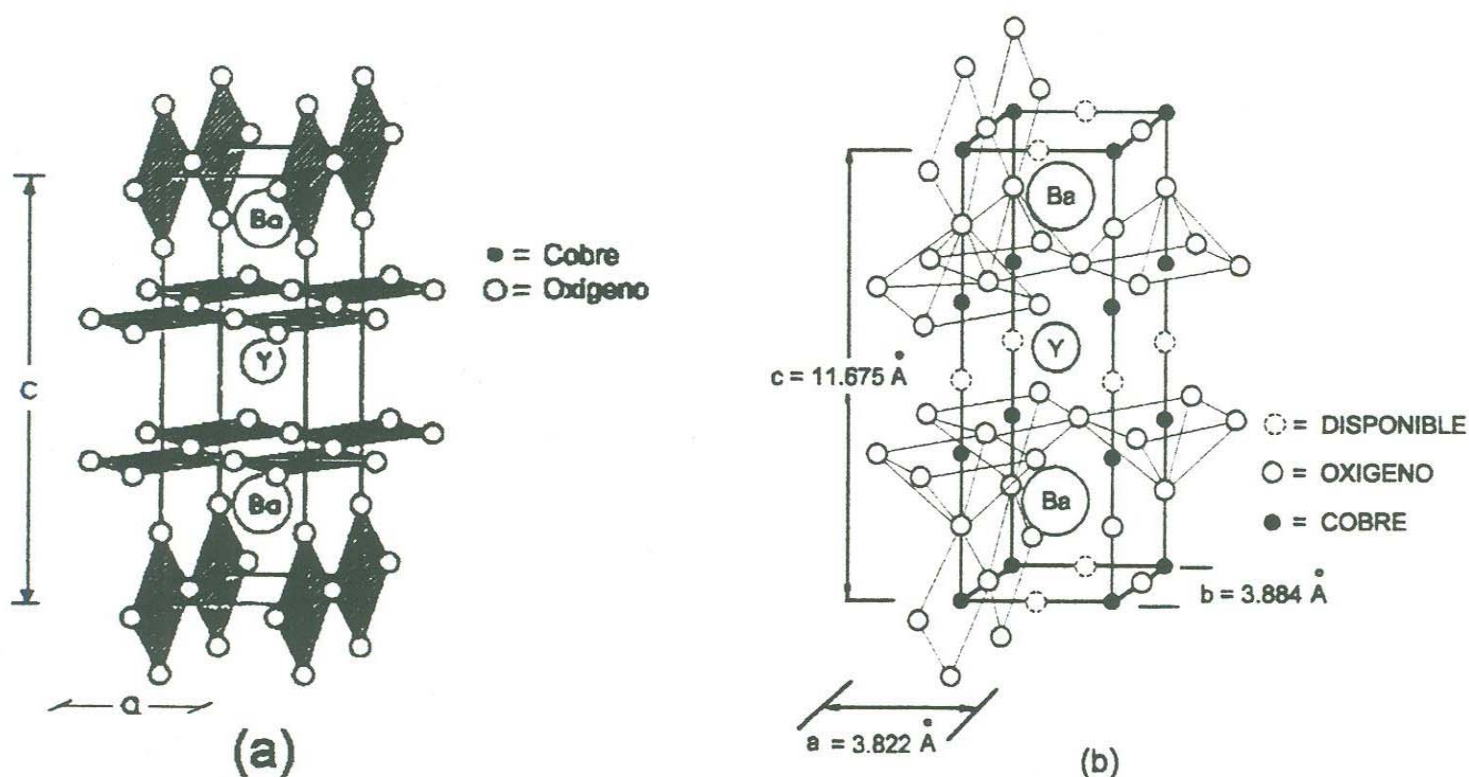


Figura 2.5. (a) Representación esquemática de los planos de Cu-O_2 y los planos Cu-O . (b) coordinación cobre-oxígeno.

capas de depósitos de reserva de carga, contrario a lo que sucede en el compuesto de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Estos átomos de cobre, en combinación con los átomos de oxígeno, forman estructuras unidimensionales en la dirección del eje b de la celda unitaria, las cuales son llamadas cadenas Cu-O. Debido a que no todos los cupratos superconductores tienen estas cadenas, se cree que estas no juegan un rol clave en el mecanismo de la superconductividad. Sin embargo, su presencia afecta otras propiedades del material, como veremos mas adelante, y son parte esencial de los depósitos de reserva de carga en los compuestos 123. La distancia entre los átomos de Cu-O en las cadenas es $\sim 1.9 \text{ \AA}$, aproximadamente igual que la de los planos. En la figura 2.5(a) se enfatizan los planos Cu-O y los planos Cu-O_2 , mientras que en la figura 2.5(b) se muestran las coordinaciones cobre-oxígeno.

La familia $R123$ es muy amplia y se forman gran variedad de fases superconductoras [Firth, 1972]. Para sustituciones de las tierras raras en el compuesto existe un requerimiento general y es que el sustituto del Y debe tener una valencia igual que este (+3), de otra manera el balance de carga es modificado de forma tal que se pierde la superconductividad en el compuesto [Lopez, 1992]. Por esta razón el elemento de transición Zr, por ejemplo, no es un miembro de la familia. Los compuestos con tierras raras magnéticas todos tienen una T_c mayor que 92°K (con excepción del Pm). Esto fue una sorpresa al principio porque en los superconductores de baja temperatura los iones magnéticos causan el rompimiento de los pares de Cooper. Lo anterior se explica sobre la base de que los iones magnéticos de $R123$ se encuentran fuera del plano CuO_2 y dado que la longitud de coherencia ξ es considerablemente más pequeña que la distancia entre los planos y las capas de reserva de carga, el rompimiento de los pares no ocurre. En los compuestos con una alta T_c , podría esperarse que los planos formados por materiales magnéticos sirvieran como sitios donde se formen los vórtices cuando están expuestos ante campos magnéticos intensos sin afectar la superconductividad que se lleva al cabo en los planos de Cu-O_2 .

2.5.2 El efecto del oxígeno

Para la máxima concentración de oxígeno, es decir $\delta = 0$, el compuesto toma la estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y las cadenas quedan bien definidas, pero para otras

concentraciones de oxígeno se forman con defectos, de tal forma que para $\delta = 1$ las cadenas Cu-O no existen.

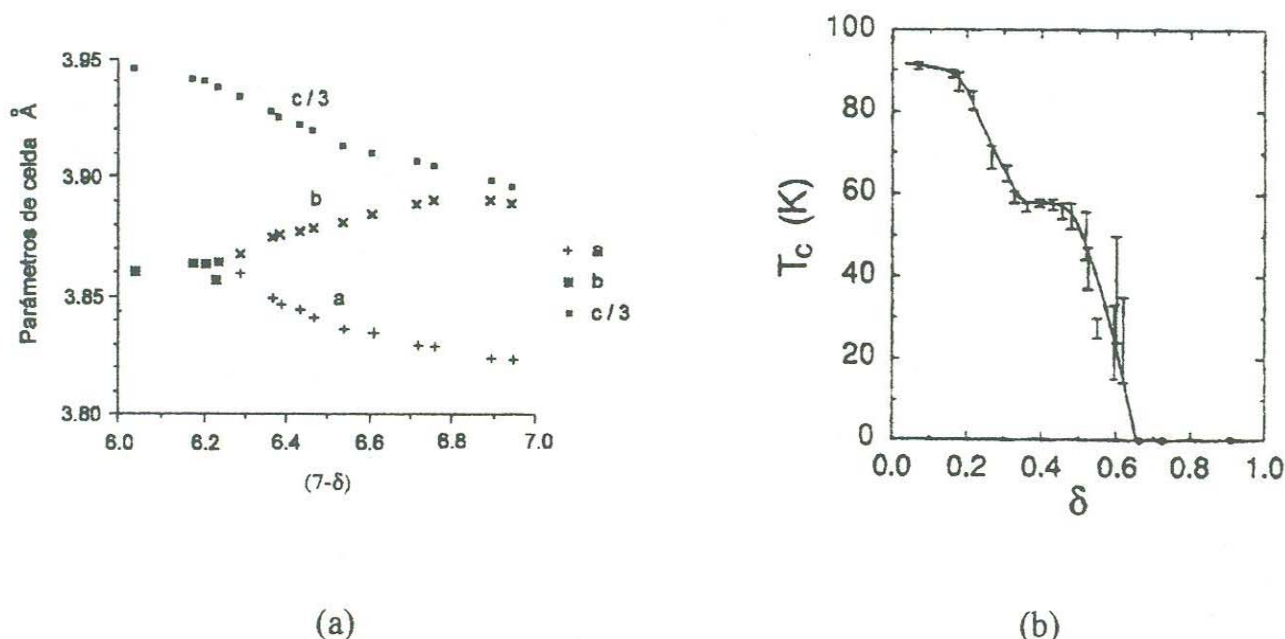


Figura 2.6 [Jorgensen 1988]. (a) Parámetros de red contra contenido de oxígeno para muestras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, (b) Temperatura crítica contra δ para el mismo sistema.

Modificando la química del depósito de reserva de carga, esto es, modificando la concentración de oxígeno en las cadenas se puede aumentar o disminuir la cantidad de agujeros por unidad de celda en los planos. Esto sucede porque en este material el número de portadores de carga depende del contenido de oxígeno, obteniéndose la mayor temperatura crítica para valores de la concentración de oxígeno cercanos a 7 ($\delta \sim 0$). La concentración del oxígeno metaestable se manifiesta directamente en los parámetros de red de la celda unitaria. En la figura 2.6(a) [Jorgensen 1988] se muestra la variación de los parámetros de red a , b , c contra el contenido de oxígeno para una muestra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en donde se observa que para valores de $\delta \sim 0.7$ hay una transición ortorrómbica-tetragonal. Este efecto de la transición de las fases puede observarse también en el diagrama de fases mostrado en la figura 2.7[Burns 1992],

en donde se muestra que la transición ortorrómbica-tetragonal ocurre para $\delta \sim 0.7$, valor para el cual

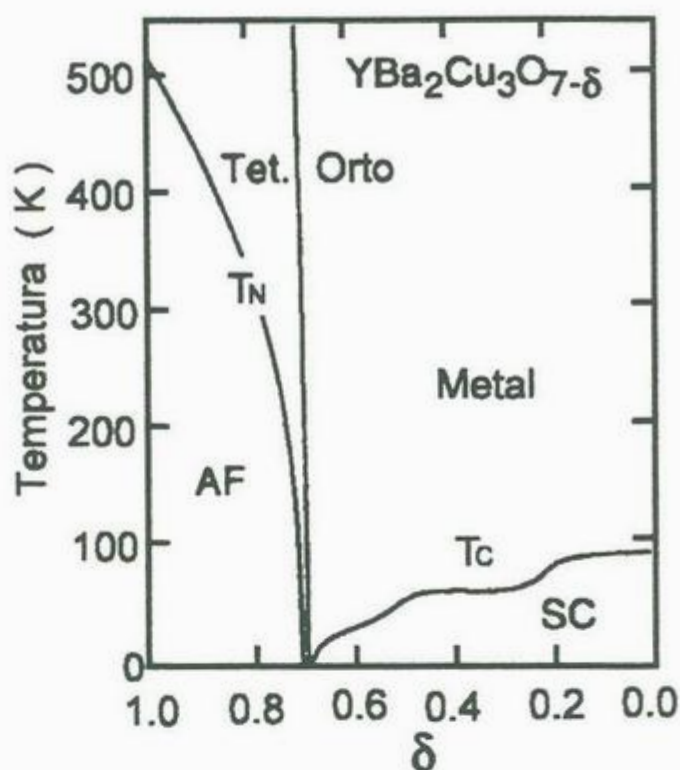


Figura 2.7 [Burns 1992]. Diagrama de fases de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostrando una transición ortorrómbica-tetragonal para $\delta \sim 0.7$.

también se aprecia un ordenamiento antiferromagnético, ocurriendo un cambio de superconductor a aislante. Este ordenamiento antiferromagnético se manifiesta en los spins $\frac{1}{2}$ de los agujeros en la capa d del cobre de los planos (el cobre de las cadenas no es magnético). Para concentraciones mayores que 6.3, es decir, para $\delta < 0.7$ de acuerdo con la misma figura 2.7, el ordenamiento antiferromagnético de largo alcance desaparece y se inicia la fase superconductora.

En la figura 2.6(b) [Beyers 1991] se muestra la variación de la temperatura crítica para una muestra con diversas concentraciones de oxígeno. Puede observarse que esta curva tiene dos pequeñas mesetas: una con una T_c máxima para una serie de valores de δ cercanos a cero y la otra para valores de T_c cercanos a 60 K ($\delta \approx 0.5$), encontrándose que la temperatura crítica desaparece para valores de $\delta > 0.6$.

Cambiando las condiciones del procesamiento de síntesis de los mismos compuestos usados para obtener la familia 123, se pueden obtener estructuras diferentes pero relacionadas con la familia. Así bajo la acción de altas presiones de oxígeno, o mediante la adición de compuestos apropiados en el sistema Y123 a presión ambiental, pueden obtenerse $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) o $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ (Y247) [ver CAP 1], por ejemplo. Si el proceso de síntesis de estos materiales no es realizado acuciosamente, aparecen fases impuras, tales como: Y_2BaCuO_5 , conocida como fase verde por el color característico de sus cristales; Ba_2CuO_3 , llamada fase azul, y la fase BaCuO_2 . Estas fases pueden eliminarse con un buen tratamiento térmico; la fase verde aparece cuando hay pérdida de cobre, la fase azul cuando hay pérdida de ytrio; mientras que la fase BaCuO_2 generalmente implica una reacción incompleta, aunque alguna de aquellas también pudiera significar esto último cuando no hay una buena homogeneización al mezclar los reactivos. En la figura 2.8 [Jones 1987] se muestra un diagrama de fases para un compuesto de YBaCuO , a una temperatura de 950°C . Este diagrama de fases se aplica a todos los miembros de la familia 123, tomando en cuenta que la temperatura de reacción es, aunque relativamente cercana, muy particular de cada compuesto.

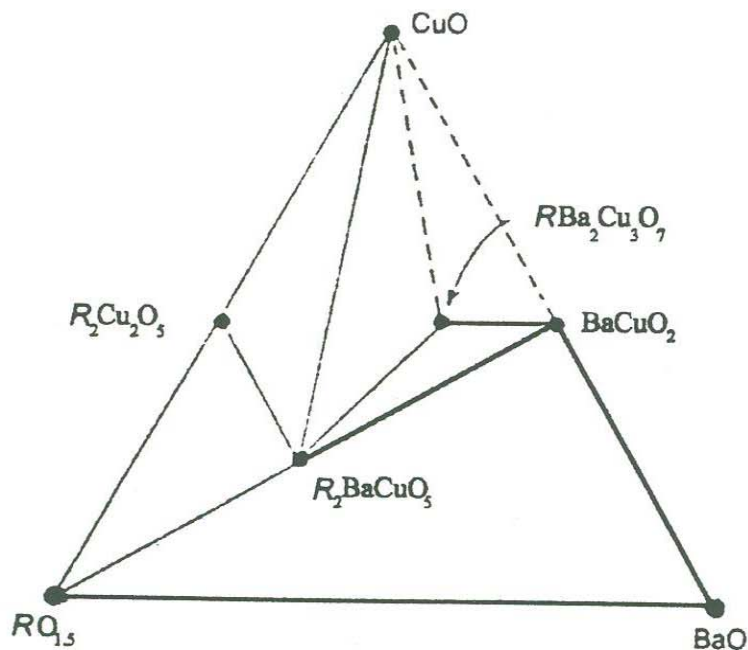


Figura 2.8. Diagrama termodinámico representativo de las principales fases que van sucediendo durante el proceso de síntesis de un compuesto superconductor del tipo $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, donde $R =$ lantánido o tierra rara.

2.6 Sistemas basados en el Bi, Tl, Hg

La familia de los superconductores de alta temperatura crítica es muy extensa [Putilin 1993]. En particular vale la pena mencionar los óxidos superconductores con capas de cobre que incluye Bi y Tl en las capas de los depósitos de reserva de carga. Esos son compuestos más complejos, con las fórmulas generales [Jorgensen 1991, Burns 1992, Putilin 1993]: $\text{Bi}_m\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ y $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$, donde m y n son enteros, y son identificados típicamente, en forma reducida mediante la notación Bi (o Tl) $m2(n-1)n$, Bi2212 o Tl2223, por ejemplo. El sistema Tl2223 tiene una de las temperaturas críticas más altas conocidas, $T_c = 125$ K [Jorgensen 1991], después del compuesto cuprato que incluye Hg en su estructura cristalina con una $T_c = 133$ K [Vanderah 1992]. El Tl2223 tiene tres planos de CuO_2 por celda unitaria, los cuales están separados por átomos de Ca a una distancia de ~ 3.2 Å, la cual es muy similar a la distancia entre los planos de Y $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. Los conjuntos de esos 3 planos se encuentran separados entre si una distancia de ~ 11.6 Å.

Aunque el compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ no forma parte de la familia de los cupratos [Burns 1992], resulta interesante describirlo brevemente. Tiene una química cristalina compleja porque el ion Bi típicamente tiene una valencia de 3 o 5, pero ocupa un sitio con una valencia típica de 4. Los portadores superconductores en este compuesto pueden ser producidos en otras formas también, por ejemplo, con sustituciones de Bi por Pb, como en el compuesto $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ el cual tiene una T_c de 33 °K.

2.7 El sistema Eu123

El Eu^{+3} tiene un radio iónico de 1.066 y el Y^{+3} 1.019, ambos son no magnéticos y su temperatura crítica en la estructura *R123* es cercana a los 93K para los dos [Yang 1987]. Cuando se sintetiza el compuesto $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ a partir de reactivos sólidos en polvo EuO_2 , BaCO_3 y CuO , la temperatura de calcinado es entre 890-915 °C y la temperatura

de sinterizado de 925-930 °C. Los periodos mínimos de calcinado y sinterizado son comparablemente mayores que los del $Y123$: 36hr y 20hr, para aquel, contra 24hr y 5hr para este último. En la figura 2.9 [Escudero 1988] se presentan difractogramas de rayos X para varios compuestos de la familia $R123$, se puede apreciar que tienen un espectro muy parecido, lo cual es de esperarse puesto que todos tienen, cuando están debidamente oxigenados, una estructura cristalina con el arreglo $Pmmm$.

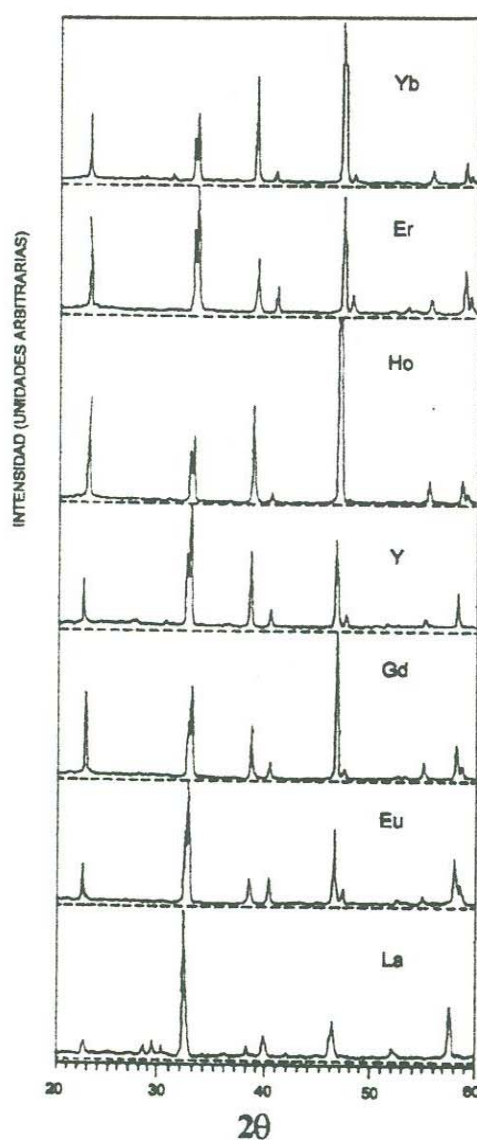


Figura 2.9. Difractogramas de rayos X para varios miembros de la familia $R123$, incluido el $Eu123$ en fase ortorrómbica.

Lo que identifica la estructura característica de estos materiales, cuando están ya sea en la fase ortorrómbica o en la fase tetragonal, son los picos comprendidos en el intervalo del difractograma $45 < 2\theta < 49$, como se muestra en la figura 2.10. Estos picos representan a

los ejes a , b y c de la estructura cristalográfica del compuesto $R123$; al pico más cercano a $2\theta = 45$, le corresponden los índices cristalográficos 006, el que le sigue con un ángulo mayor le corresponden los índices 020 y el más cercano a $2\theta = 50$ tiene los índices 200. El pico identificado como 006 corresponde al eje c , el 020 al eje b y el 200 al eje a de la celda unitaria del compuesto superconductor.

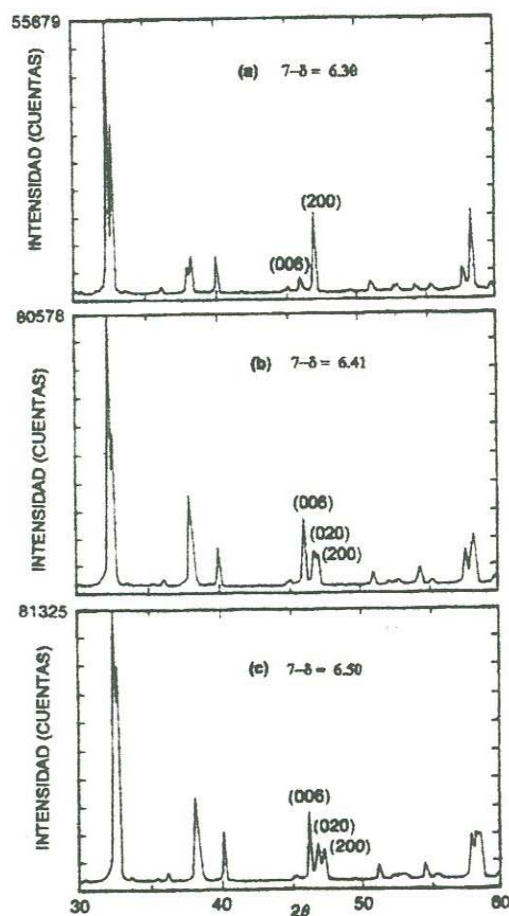


Figura 2.10. Difractograma de rayos X mostrando la intensidad relativa de los picos 200, 020 y 006, para muestras de $Y123$ con diversas concentraciones de oxígeno.

La tabla 2.1(a) [ICDD 1996, Asano 1987] es un patrón de referencia utilizado en las bases de datos de las computadoras de los difractómetros de RX mas conocidos, ampliamente probado y aceptado, muestra la identificación de los picos respecto a su plano de correspondencia para compuestos de $Eu123$ en su fase ortorrómbica; y la Tabla 2.1(b) es para la fase tetragonal [ICDD,1991; Wong 1987]. Cuando el material está debidamente oxigenado se encuentra en la fase ortorrómbica y es superconductor, esta

situación se interpreta en el difractograma de RX porque el pico 006 es considerablemente más alto que los otros (200 y 020); cuando el sistema tiene deficiencia en oxígeno se encuentra en su fase tetragonal y el pico correspondiente al eje c disminuye a la altura de los otros o menos, inclusive, mientras que la intensidad de los picos representativos de a y b aumenta [ICDD 1991, Asano 1987]. Este efecto puede observarse en la gráfica de la figura 2.10 para una muestra con diversas concentraciones de oxígeno, mostrándose únicamente el intervalo representativo ($45 < 2\theta < 49$), como se especificó anteriormente.

Algunas diferencias significativas en el comportamiento cristalino del $Eu123$ con el ampliamente estudiado $Y123$ son, por ejemplo, que el eje fácil de magnetización del $Eu123$ es perpendicular al eje c y en la dirección de a , mientras que en el $Y123$ está en la dirección de c [Ginsberg 1989], sin embargo esto al parecer no hace mucha diferencia en el comportamiento de los parámetros de transporte de calor y carga.

El límite de solubilidad del Eu con el Ba es alto, $x = 0.4$, bajo la relación estequiométrica $Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$, aunque no lo es tanto como para el Nd y el La con $x = 0.6$ y 0.8 respectivamente [Ginsberg 1989]. Como un suceso relevante en las particularidades que tienen algunos miembros de la familia $R123$, se encuentra en el aumento de la temperatura crítica hasta 96K en el $Nd123$ dopado con bario [Mukarami 1996]. Este comportamiento errático indica que, aún con el trabajo sistemático realizado sobre algunos de sus miembros, en particular sobre el $Y123$, todavía hay particularidades no descubiertas entre la familia $R123$.

Tabla 2.1

Valores de las intensidades relativas de un patrón de difracción de rayos X mostrando los correspondientes índices de Miller y ángulos para los patrones de difracción de Eu123: (a) fase ortorrómbica y (b) fase tetragonal [ICDD 1996, ICDD 1991]

(a)

[ICDD1996]

Sistema ortorrómbico, $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$, $Pmmm$.

a: 3.8973 b: 3.8384 c: 11.7069

Rad.: CuK α λ : 1.5405

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	L
22.771	20	0	0	3	47.253	<1	2	0	1	60.153	2	1	0	7	73.327	4	2	2	3
22.800	11	1	0	0	47.331	26	0	2	0	60.327	2	0	1	7	73.327	4	1	1	8
23.156	8	0	1	0	47.995	<1	0	2	1	61.889	3	2	0	5	74.063	1	0	3	0
24.045	<1	1	0	1	49.239	<1	2	0	2	62.073	2	2	1	4	74.539	<1	0	3	1
24.386	1	0	1	1	49.960	<1	0	2	2	62.538	5	0	2	5	74.745	2	2	0	7
27.472	1	1	0	2	51.314	2	1	1	5	62.538	5	1	2	4	74.815	<1	3	0	2
27.769	5	0	1	2	52.389	4	1	0	6	63.540	<1	0	0	8	75.302	2	0	2	7
30.516	1	0	0	4	52.454	3	2	0	3	65.339	<1	1	1	7	76.082	<1	0	3	2
32.436	97	1	0	3	52.584	4	0	1	6	67.032	<1	2	1	5	76.880	<1	2	2	4
32.704	100	0	1	3	52.616	3	2	1	0	67.471	<1	1	2	5	77.249	9	1	0	9
32.716	75	1	1	0	53.143	6	0	2	3	67.915	16	2	0	6	77.323	8	3	0	3
33.626	<1	1	1	1	53.143	6	1	2	0	68.423	3	1	0	8	77.398	9	0	1	9
36.221	1	1	1	2	53.243	<1	2	1	1	68.537	15	0	2	6	77.472	8	3	1	0
38.421	12	0	0	5	53.784	<1	1	2	1	68.594	21	2	2	0	77.999	<1	3	1	1
38.438	9	1	0	4	54.864	3	0	0	7	68.594	21	0	1	8	78.611	15	0	3	3
38.661	7	0	1	4	55.078	<1	2	1	2	69.113	<1	2	2	1	78.611	15	1	3	0
40.226	38	1	1	3	55.585	<1	1	2	2	70.661	<1	2	2	2	79.115	<1	1	3	1
45.138	<1	1	0	5	56.705	<1	2	0	4	72.608	2	0	0	9	79.470	1	2	1	7
45.329	<1	0	1	5	57.361	<1	0	2	4	72.737	1	3	0	0	79.549	<1	3	1	2
45.353	2	1	1	4	58.033	52	1	1	6	72.802	3	2	1	6	79.867	1	1	2	7
46.509	44	0	0	6	58.073	40	2	1	3	73.261	3	3	0	1					
46.559	28	2	0	0	58.559	38	1	2	3	73.261	3	1	2	6					

(b)

[ICDD 1991]

Sistema tetragonal, $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{EuO}_6$, $P4/mmm(123)$

a: 3.85788 b: 3.8578 c: 11.8391

Rad.: CuK α λ : 1.540598

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	L
7.453	3	0	0	1	47.058	34	2	0	0	67.750	5	1	0	8	82.743	2	3	1	3
14.947	5	0	0	2	49.676	1	2	0	2	67.927	9	2	0	6	85.791	6	1	0	10
22.506	6	0	0	3	51.035	6	1	1	5	68.777	8	2	2	0	86.150	3	3	1	4
23.021	10	1	0	0	52.018	1	1	0	6	72.767	2	2	1	6	86.573	4	2	1	8
27.573	15	1	0	2	52.781	2	2	0	3	73.385	2	2	2	3	90.267	2	2	0	9
32.428	100	1	0	3	53.038	3	2	1	0	73.582	1	3	0	0	90.529	4	3	1	5
32.792	52	1	1	0	54.179	3	0	0	7	74.554	4	2	0	7	92.088	<1	3	2	0
33.695	1	1	1	1	55.421	5	2	1	2	75.609	<1	3	0	2	93.009	2	2	2	7
36.215	3	1	1	2	57.605	8	1	1	6	78.073	6	3	0	3	94.030	1	3	2	2
37.950	9	0	0	5	58.325	26	2	1	3	78.322	10	3	1	0	95.880	4	3	1	6
38.295	16	1	0	4	59.657	4	1	0	7	79.280	3	2	1	7	96.464	5	3	2	3
40.150	13	1	1	3	62.010	5	2	0	5	80.281	1	3	1	2	97.612	<1	3	0	7
44.878	2	1	0	5	62.229	8	2	1	4	81.165	1	0	0	10	99.533	2	2	0	10
45.147	5	1	1	4	64.803	3	1	1	7	81.347	4	2	2	5	99.905	3	3	2	4
45.958	5	0	0	6	67.062	<1	2	1	5	81.552	3	3	0	4					

2.8 Transporte de calor y carga

Los parámetros de transporte de carga y calor ayudan al entendimiento de la mecánica del fenómeno de la superconductividad relacionando entidades macroscópicas con los tipos de interacciones microscópicas que suceden en el proceso

2.8.1 Resistividad contra temperatura

La resistividad eléctrica es el parámetro de transporte de carga que nos permite conocer el comportamiento de los portadores en el estado normal indicando si el material es aislante, semiconductor o conductor. Obteniendo la resistividad contra temperatura conoceremos la temperatura crítica a la cual el material se vuelve superconductor. Se relaciona con la conductividad térmica a través de la ley de Wiedemann-Franz [Ravindran 1992], lo que permite hacer estimaciones de los portadores electrones que participan en la conducción de calor.

En la gráfica de la figura 2.11 [Krilov 1988], se muestran curvas de resistividad eléctrica contra temperatura para diversas concentraciones de oxígeno en un superconductor de alta temperatura crítica del tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, observándose que para valores de $\delta > 0.5$, la temperatura crítica se anula convirtiéndose el material en un aislante tipo Mott [Mott and Jones 1987]. Puede observarse también de esas curvas que las muestras con un nivel de oxigenación $\delta < 0.5$, tienen un comportamiento metálico en el estado normal. La mayor temperatura crítica se logra para $\delta = 0.06$, es decir, 6.94 oxígenos por celda unitaria.

En resumen, la gráfica muestra que para valores de δ cercanos a 1, la resistividad es muy alta y el material se comporta como un aislante tipo Mott, mientras que para valores de δ cercanos a 0 adquiere su valor mínimo y una T_c máxima.

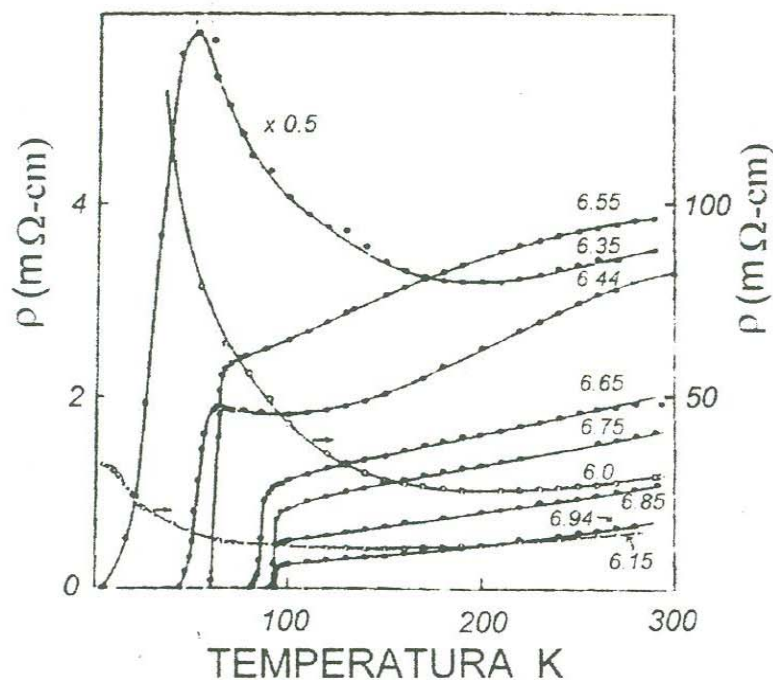


Figura 2.11. Gráfica de resistividad contra temperatura para muestras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, con diversas concentraciones de oxígeno [Krilov1988].

2.8.2 Potencia termoeléctrica

Los efectos termoeléctricos involucran interacciones entre la energía térmica y la energía eléctrica a través de los materiales. El fenómeno termoeléctrico del efecto Seebeck, también conocido como potencia termoeléctrica (PTE), f.e.m., poder termoeléctrico o simplemente termopotencia, concierne a la generación directa de una f.e.m. por medios térmicos al exponer al material conductor a un gradiente de temperatura. Físicamente, el fenómeno se produce porque los electrones en el lado caliente del material pueden encontrar estados de menor energía en el lado frío, hacia el cual se difunden, provocando una diferencia de potencial entre los extremos. En su definición básica la PTE está dada por la relación: $S = dV/dT$, donde dV y dT son las diferencias de voltaje y de temperatura entre los extremos del conductor. La PTE es una herramienta de investigación científica de gran utilidad para el estudio de los materiales conductores o semiconductores eléctricos, especialmente en lo que se refiere a su estructura electrónica y procesos de

dispersión [Barnard 1972]. Por su sensibilidad a la dependencia en la energía de la trayectoria media libre de los electrones y a la densidad de estados cerca de la Energía de Fermi, la PTE provee información valiosa concerniente a varios aspectos fundamentales de los fenómenos de transporte de los portadores de carga en los materiales [Barnard 1972], como son los tipos de interacciones de los portadores de calor. Dado que en la expresión para la termopotencia la carga electrónica aparece solo a la primera potencia, lo cual no sucede en las expresiones que involucran la resistividad y la conductividad térmica, por ejemplo, se puede utilizar para predecir el signo de los portadores mayoritarios, electrones o agujeros. Adicionalmente es una técnica muy sensible a pequeños cambios en la composición de los materiales, lo que aumenta su potencial de aplicabilidad [Pollock 1985]. Es bien conocido que la concentración de portadores de carga y las propiedades superconductoras de los cupratos de alta temperatura crítica son altamente sensibles al contenido de oxígeno [Cava 1988], por lo que esta última característica de la PTE resulta muy conveniente para los estudios que se hacen en este trabajo de tesis, en donde se varía la composición estequiométrica de uno de los elementos del compuesto cristalino bajo estudio, $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, en este caso el oxígeno. Un modelo que permite entender el comportamiento de la PTE en los metales es el que se basa en el tratamiento de Mott y Jones de la termoelectricidad [Mott and Jones 1987], es una aproximación de mecánica cuántica y está dado por

$$S \cong \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=E_F} \quad (2.1)$$

donde $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega/2\pi$, k_B la constante de Boltzmann, e la carga del electrón, E_F la energía de Fermi y

$$\sigma(\varepsilon_F) = \frac{n(\varepsilon_F) e^2}{m} \tau(\varepsilon_F), \quad (2.2)$$

con $n(\varepsilon_F)$ y $\tau(\varepsilon_F)$ la densidad de portadores y el tiempo de relajación, respectivamente. Para metales nobles, esta expresión se reduce a [Mott 1952]

$$S \cong -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2e\epsilon_F} \quad (2.3)$$

Para un semiconductor, tipo *p* o *n*, la PTE se expresa mediante una ecuación del tipo [Mott 1952]

$$S = \pm \frac{K_B}{e} \left(2 - \frac{E_F}{k_B T} \right) \quad (2.4)$$

La ecuación anterior muestra que la PTE está relacionada directamente con el nivel de Fermi.

En los primeros años después del descubrimiento de los materiales superconductores de alta temperatura crítica, hubo mucha confusión respecto a las diferencias en la potencia termoeléctrica de estos materiales, tanto en sus valores, como en la forma de la dependencia de la PTE con la temperatura y el signo de los portadores de carga [Ouseph and O'Bryan 1990]. Actualmente hay una mayor claridad al respecto.

En la figura 2.12 [Krylov 1988] se muestra una gráfica de potencia termoeléctrica contra temperatura para diversas concentraciones de oxígeno, observándose un comportamiento metálico en las muestras con una $\delta \leq 0.15$. También se observa que para valores de δ cercanos a cero la potencia termoeléctrica cambia de signo: negativo para altas concentraciones de oxígeno, $\delta = 0.06, 0.15$ y positivo para concentraciones menores, $\delta > 0.15$. En la misma figura se muestran concentraciones de oxígeno iguales o mayores que 6.45 dan lugar a valores muy grandes de la termopotencia, los cuales son característicos de aislantes tipo Mott.

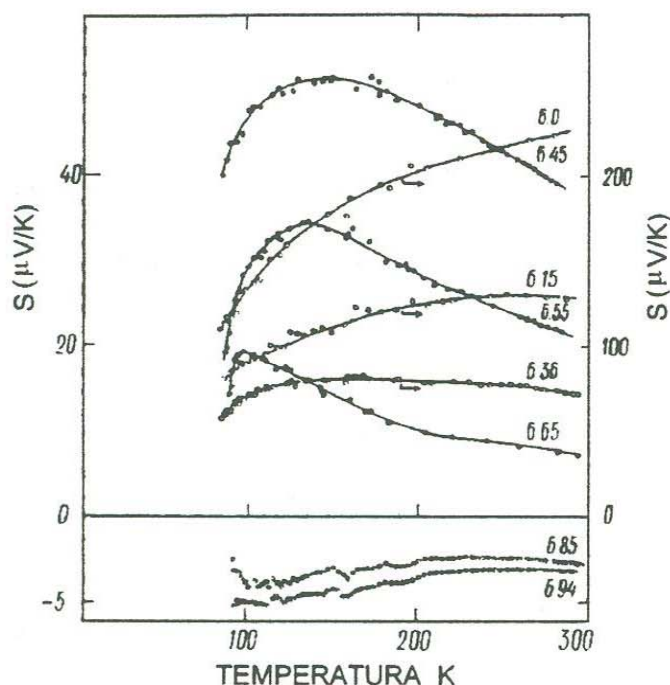


Figura 2.12 [Krylov 1988]. Gráfica de potencia termoeléctrica contra temperatura para diversas concentraciones de oxígeno, observándose un comportamiento metálico en las muestras con una $\delta \leq 0.15$ ($7-\delta \geq 6.85$) y la inversión del valor de S para estos valores de δ .

2.8.3 Conductividad térmica

Los estudios sobre la conductividad térmica de superconductores de alta temperatura son importantes tanto desde el punto de vista de la investigación básica como de la aplicada. La conductividad térmica puede determinar que tan rápidamente el calor puede ser removido de un foco local de calor en el material, lo cual es importante en aplicaciones en dispositivos eléctricos. Desde el punto de vista de la investigación básica, un estudio de la variación de la temperatura de la conductividad térmica en superconductores de alta temperatura puede dar información de la intensidad de la interacción electrón-fonón y de los mecanismos de dispersión fonónica dominantes en diferentes intervalos de temperatura, trayectoria media libre, densidad de portadores y otras cantidades físicas [Poole 1988, Ravindran 1992]. La conductividad térmica es útil para determinar la

fracción de energía térmica que es transportada por los portadores de carga y la cantidad transportada por la malla (fonones).

En todos los estudios realizados en muestras superconductoras de YBCO, la conductividad térmica empieza creciendo al enfriar por debajo de T_c , alcanzando un máximo alrededor de $T_c/2$, para, posteriormente, decaer al continuar el enfriamiento [Poole 1988]. De la medida de la resistividad eléctrica en el estado normal, uno puede estimar la contribución electrónica a la conductividad térmica mediante la relación de Wiedemann-Franz. Se encuentra que la contribución es menor al 10% del total de la conductividad térmica, de tal forma que la contribución dominante es la Fonónica [Verebelyi 1997, Morelli 1987].

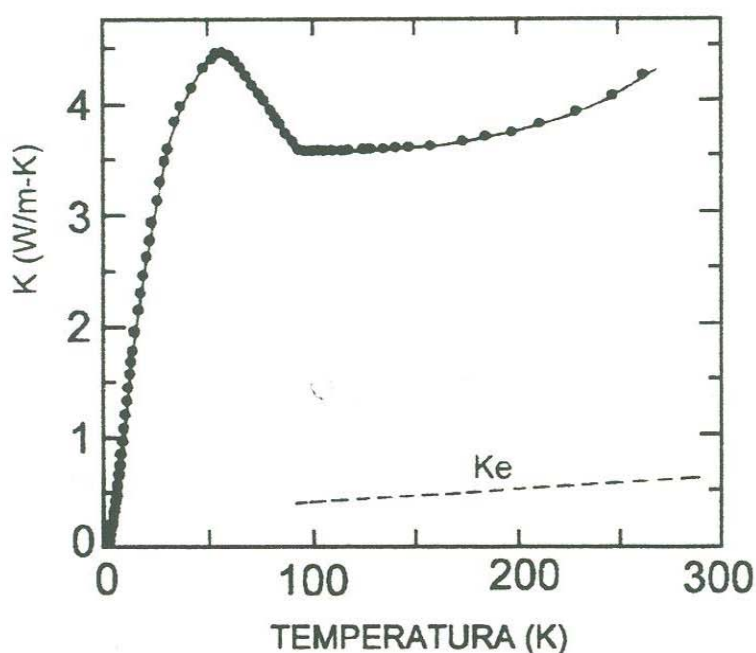


Figura 2.13 [Ginsberg 1989]. Conductividad térmica contra temperatura para una muestra típica de Y123 ortorrómbica. K_e representa la variación de la contribución electrónica con la temperatura.

En la figura 2.13 se muestra una curva típica de conductividad térmica contra temperatura, en donde se aprecia la contribución a esta por electrones, K_e , comparada con la total $K = K_e + K_f$, donde K_f es la conductividad térmica debida a los fonones exclusivamente. En la figura también se aprecia el crecimiento de $K(T)$ para

un crecimiento más suave en la $K(T)$. Sin embargo, este último comportamiento, en que la conductividad térmica crece al aumentar la temperatura por arriba de la T_c , tiene que ver mucho con las contribuciones o pérdidas de calor que se suceden en la muestra durante el desarrollo del experimento, como veremos en los capítulos 3 y 4.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de los materiales

Los compuestos de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizados en este trabajo de tesis fueron sintetizados siguiendo un proceso ampliamente conocido de reacción de polvos en estado sólido [Galasso, p.236, Wu, M.K. 1987]. Se sintetizaron 6 muestras policristalinas de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, con una masa final, aproximada, de 1.3 gr cada una; utilizando para ello reactivos de Eu_2O_3 (pureza: 99.999%), BaCO_3 (99.998%) y CuO (99.999) en la relación estequiométrica 1Eu:2Ba:3Cu. Los polvos fueron debidamente mezclados en un mortero de ágata, con ayuda de acetona para una mejor homogeneización, y prensados a 200 kg/cm^2 para formar pastillas de 1 cm de diámetro (con un espesor medio de 1.8 mm al final del proceso). Posteriormente se calcinaron durante 36 horas a una temperatura constante de $890 \text{ }^\circ\text{C}$, con tres recocidos también de 36 horas cada uno, con sus respectivas remolidas y prensadas intermedias. Finalmente, las muestras fueron sinterizadas a $915 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas. De acuerdo con lo indicado por los difractogramas de rayos X para diversos sistemas de la familia *R123* mostrados en la figura 2.9 [Escudero 1988], incluido el *Eu123*, en fase ortorrómbica, las muestras obtenidas mostraron una alta pureza de fase.

Los difractogramas de rayos X obtenidos se muestran en la figura 4.1, los cuales se analizarán detalladamente en el capítulo 4.

Durante el proceso de síntesis se forman algunas fases impuras, las que desaparecen mediante un buen tratamiento térmico, como el utilizado en este trabajo, para dar lugar a la formación de la fase pura del *Eu123*. En la figura 2.8 mostramos un diagrama de fases característico [Beyers 1991] en el que se aprecian tres fases impuras: el $\text{Eu}_2\text{BaCuO}_5$, esta formación cristalina es conocida como fase verde por los cristales de color verde que acompañan a las muestras con un pobre tratamiento térmico; el $\text{Eu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ o fase azul y el BaCuO_2 , de color negro, el cual no se aprecia a simple vista, o con la ayuda de un

microscopio óptico, como es el caso de las otros dos. La fase pura del Y123 toma un color negro opaco y sus precursores son las anteriores fases que llamamos impuras. Con el propósito de distinguirlas, en la figura 3.1 se muestran los difractogramas de rayos X de estas fases impuras y la fase pura del patrón Y123.

El BaCO_3 no se descompone rápidamente por debajo de los $900\text{ }^\circ\text{C}$, y reacciona fuertemente con crisoles de Al_2O_3 a temperaturas por arriba de $950\text{ }^\circ\text{C}$ [Galasso, p 237], por lo que este es el intervalo de calcinado utilizando este proceso. Cuando se pierde bario, se forma la fase verde por el exceso de Eu, si la pérdida de Ba es muy severa aparece la fase azul, aunque la aparición de esta última fase es, generalmente, producto de un tratamiento térmico deficiente combinado con un mezclado inadecuado [Jones 1987].

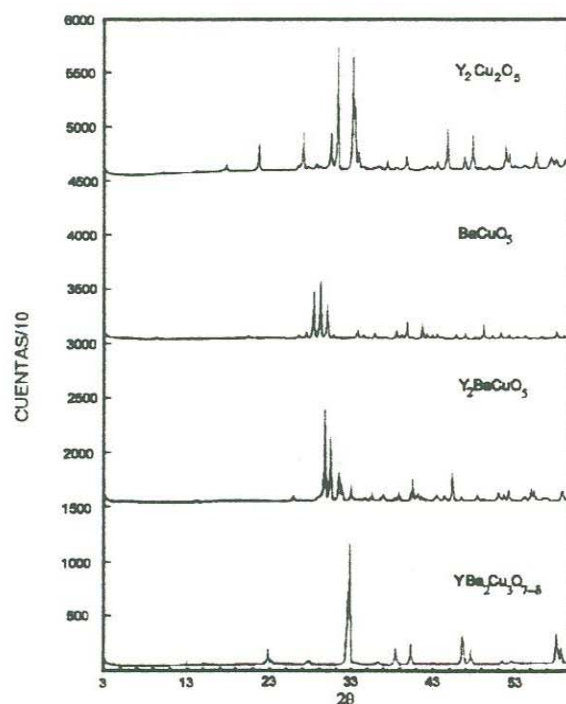


Figura 3.1. Difractograma de rayos X de las fases impuras y la fase pura del Y123.

3.2 Proceso de oxigenación

Los compuestos tipo perovskita de la familia $R123$, deficientes en oxígeno, se forman a altas temperaturas con una estructura cristalina tetragonal, pero durante el proceso de enfriamiento capturan oxígeno del medio ambiente y pueden transformarse a una fase ortorrómbica superconductora. La fase tetragonal es deficiente en oxígeno, $\delta \cong 1$ y la fase ortorrómbica tiene una alta concentración de oxígeno, es decir $\delta \cong 0$, existiendo una región de transición entre las fases, que es alrededor de $\delta = 0.5$ [Jorgensen 1987, LaGraff 1991]. Si las muestras se enfrían rápidamente, la captura de oxígeno es baja y se obtienen muestras con estructura tetragonal. Para ilustrar el proceso de oxigenación, en la figura 3.2 [Goodenough, 1988] se muestra una gráfica típica en donde se observa que las cerámicas de la familia $R123$ pierden la mayor parte del oxígeno metaestable a una temperatura $T \geq 900$ °C, y lo capturan durante el proceso de enfriamiento, teniendo un máximo alrededor de 350°C.

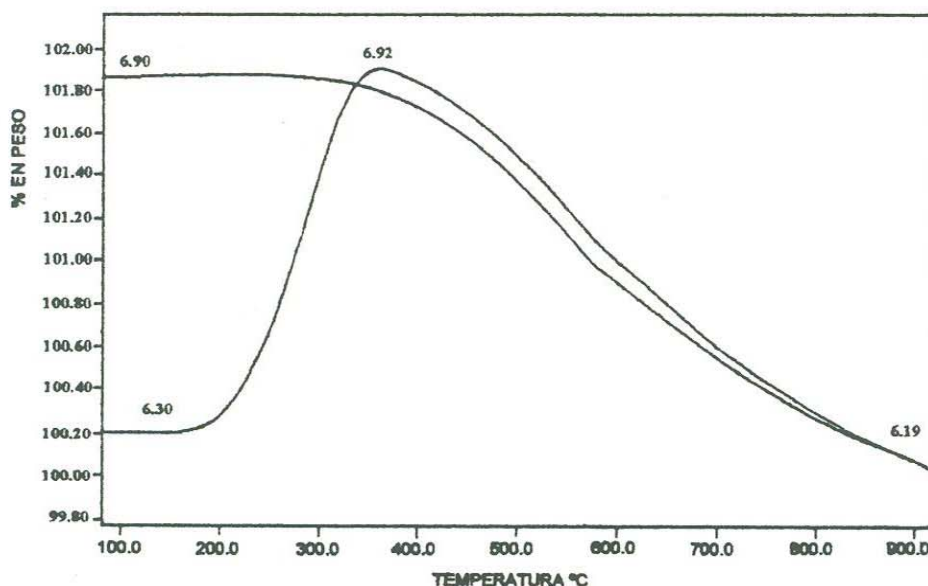


Figura 3.2 Curva de comportamiento de captura (pérdida) de oxígeno durante el proceso de enfriamiento (calentamiento) de una muestra de la familia $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desde 900 °C hasta temperatura ambiente y viceversa.

Para obtener las dos fases puras que pueden formarse en los compuestos de la familia $R123$, la fase ortorrómbica y la tetragonal, las muestras fueron procesadas con

diversos grados de oxigenación, tratando de cubrir todo el intervalo de variación del oxígeno metaestable, $1 \geq \delta \geq 0$. Para lograr lo anterior, primero les fue extraído a todas las muestras el oxígeno metaestable, mediante el procedimiento de llevarlas a una temperatura de $915\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante las 5 horas, en una atmósfera saturada de gas argón de alta pureza, para posteriormente enfriarlas rápidamente hasta la temperatura ambiente, en la misma atmósfera saturada de gas argón con un flujo de 10 SCCM. Las muestras así tratadas tienen una fase tetragonal, con una δ cercana a 1, es decir una estequiometría cercana a 6 oxígenos por celda unitaria, lo cual fue corroborado posteriormente con ayuda de los difractogramas de rayos-X.

Una vez extraído el oxígeno de las muestras se procedió a insertarlo de manera controlada, para lo cual se introdujeron en una mufla, en una atmósfera saturada de oxígeno a una presión manométrica de 1.5 lb/plg^2 , y a una temperatura de 400°C . Para lo cual se expulsó el aire de la cámara de oxigenación saturándola de O_2 , para posteriormente estabilizar el flujo de oxígeno puro a una rapidez de 10 SCCM, mediante un medidor y controlador de precisión de flujo de gas oxígeno de la marca Sierra Instruments, modelo Mass Trak 810. Las muestras fueron oxigenadas cada una con un tiempo diferente: 0 hr, 0.75hr, 3hr, 8hr, 40 hr y 160 hr. En la figura 3.3 se muestra un diagrama de bloques del dispositivo básico de oxigenación.

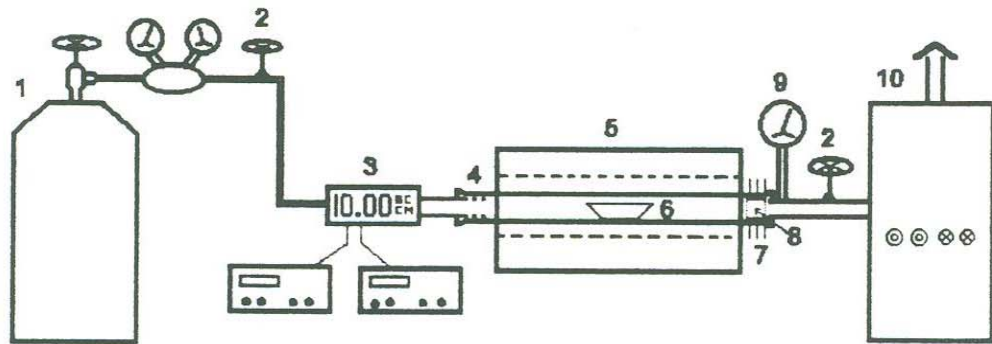


Figura 3.3. Diagrama de bloques del dispositivo de oxigenación: 1) Tanque de gas oxígeno con manómetro, 2) Llaves de paso, 3) Controlador y medidor de flujo de gas, 4) Tubo de cuarzo, 5) Mufla de tubo, 6) Crisol, 7) Disipador de calor, 8) Tubo de Cu de

Para conocer los parámetros de red de las muestras de Eu123 con diversos grados de oxigenación, se realizó difracción de rayos X provenientes de la capa $K_{\alpha 1}$ del cobre, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ [Asano, 1987], con una rejilla de colimación fina de 0.05 y rapidez de barrido de $0.5^\circ/\text{min}$, obteniéndose los patrones de difracción que serán mostrados en la figura 4.1. Para obtener los difractogramas de rayos X se utilizó la técnica de polvos policristalinos [Harald 1993] en las muestras de Eu123. La muestra con mayor grado de oxigenación es aquella con $\delta = 0.04$ y la de menor cantidad de oxígeno es aquella con $\delta = 0.69$. En la figura 3.4 se muestra un difractograma de rayos X, para una muestra de Eu123 ortorrómbica, en donde se aprecia una separación clara entre los picos correspondientes a las direcciones c , b y a , con índices de Miller de 600, 020 y 200, respectivamente. En este difractograma se utilizaron parámetros de operación para el difractómetro que permitieron obtener una corrida más lenta y una mayor resolución del espectro, para lo cual se utilizó una abertura de la rejilla de colimación de 0.01 y una velocidad de barrido de $0.1^\circ/\text{min}$, con la misma longitud de onda de los rayos X, provenientes de la capa $K_{\alpha 1}$ del cobre. En esta corrida, con el fin de tener una mayor resolución sin tomar un tiempo excesivo para la corrida, sólo se cubrió el intervalo de interés, $45 \leq 2\theta \leq 49$.

En la medida en que las muestras tienen menores contenidos de oxígeno, el pico de la izquierda, correspondiente al eje c en la región de interés, disminuye su intensidad y el pico correspondiente a los ejes a y b la aumenta. Este proceso se puede observar en la figura 4.1, en donde aprecia que en la fase ortorrómbica el pico característico del eje c es mayor que los otros dos, mientras que en la fase tetragonal los picos característicos de los planos a y b son mayores que aquel. Como se dijo anteriormente, los picos marcados con los índices 006, 020 y 200 corresponden a los planos de la celda unitaria en las direcciones c , b y a , respectivamente [Beyers 1988], observándose que este último pico se traslapa con el pico 020 correspondiente al plano en la dirección b cuando la muestra tiene una fase tetragonal.

Con el fin de evitar errores de calibración del difractómetro utilizado se agregó NaCl, en una proporción comprendida entre el 5 y el 10% en peso en los polvos de las muestras,

lo cual permite referir cualquier corrimiento del difractograma de rayos X al pico del patrón de NaCl, $2\theta = 45.449$ [JCPDS 1996].

Los parámetros de red se obtuvieron utilizando la ley de Bragg [Ashcroft, 1976] $n\lambda = 2d \sin\theta$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X de la capa $K_{\alpha 1}$ del cobre, d la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción. Esta expresión se relaciona con los parámetros básicos de red mediante la conocida relación

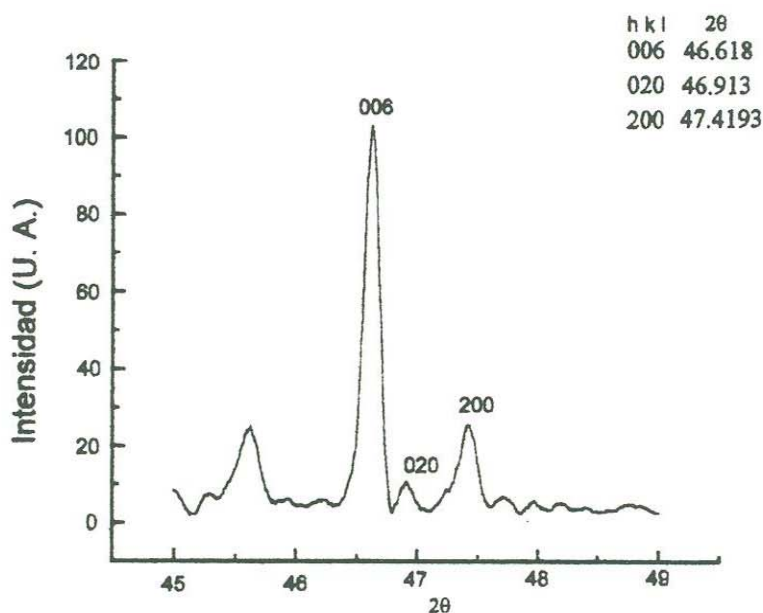


Figura 3.4 Difractograma de rayos X para una muestra de Eu_{123} ortorrómbica cubriendo sólo el intervalo de interés, $45 \leq 2\theta \leq 49$.

$$\frac{1}{d} = \frac{h}{a^2} + \frac{k}{b^2} + \frac{l}{c^2}, \quad (3.1)$$

donde a , b , c son los lados de la celda unitaria, con c el eje axial.

3.4 Resistencia contra temperatura

Para determinar la resistencia de las muestras se utilizó el tradicional método de cuatro puntas, minimizando así el efecto que sobre los resultados pudiera tener la resistencia de los contactos eléctricos de las puntas. En la figura 3.5 se muestra un diagrama de bloques del arreglo utilizado, en donde se observa que la resistencia se determina en forma referida a una resistencia patrón de alta precisión. La relación entre la resistencia de la muestra y la resistencia patrón está dada por la ecuación

$$R_m = R_p \frac{V_m}{V_p}, \quad (3.2)$$

donde R_m es la resistencia de la muestra, R_p la resistencia patrón, V_m el voltaje en la muestra y V_p el voltaje en la resistencia patrón.

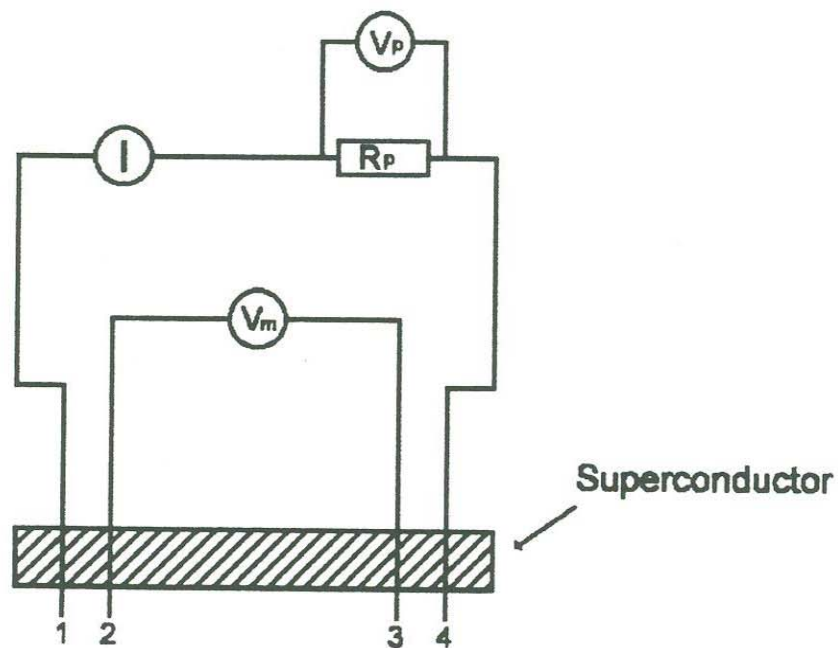


Figura 3.5. Diagrama de bloques del circuito eléctrico utilizado para obtener los datos de resistencia contra temperatura por el método de cuatro puntas con corriente directa. V_p , voltaje de la resistencia patrón, R_p ; V_m voltaje medido en la resistencia de la muestra, R_m . I , fuente de corriente directa.

La fuente de corriente directa utilizada es de alta regulación y la corriente eléctrica proporcionada a las muestras fue desde $300 \mu\text{A}$ hasta 10mA , según la resistencia de la muestra a temperatura ambiente. Las muestras fueron enfriadas desde temperatura ambiente, 300K , aproximadamente, hasta 10K , en un refrigerador criogénico de ciclo cerrado. El controlador de temperatura tiene una precisión de $\pm 0.1\text{K}$, utilizando un diodo como sensor de temperatura. Los medidores de voltaje tienen una resolución de 100nA y están interconectados a una computadora PC. Los datos fueron capturados en la computadora a través de un programa hecho ex profeso en QBASIC, llamado RCERO, el cual procesa los datos capturados y proporciona una gráfica en la pantalla del monitor que permite observar la formación de la curva de resistencia contra temperatura según el número de puntos seleccionado en el intervalo de temperatura de trabajo. El programa pide información sobre el intervalo de temperatura, número de puntos, el tiempo de medición, la escala seleccionada (proporciona la resistencia del material a temperatura ambiente, de donde se obtiene el criterio para asignar un valor a la escala).

3.5 Determinación del contenido de oxígeno

Las propiedades de los Superconductores de alta T_c tienen una fuerte dependencia en el grado de oxidación del material. Este hecho hace importante la caracterización precisa del grado de oxidación del cobre y del contenido de oxígeno. Se presentan aquí algunas de las técnicas más empleadas y la precisión y grado de complejidad de cada una en la determinación del contenido de oxígeno. El contenido de oxígeno en los óxidos cerámicos se determina, generalmente, por dos técnicas ampliamente conocidas, una de ellas es mediante el método termogravimétrico TGA y la otra es un método químico conocido como titulación iodométrica. Aunque en los compuestos cerámicos de la familia R123 cada vez se utiliza con mayor confianza una técnica comparativa, en donde se obtiene la temperatura crítica para el compuesto bajo estudio y, utilizando una curva típica de T_c contra contenido de oxígeno obtenida para el Y123, se determina el contenido de oxígeno para la muestra analizada.

3.5.1 Método termogravimétrico (TGA)

El TGA consiste esencialmente en un horno con balanza analítica, en el que las muestras pierden oxígeno al calentarse, a temperaturas ligeramente por encima de 900 °C para el $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La pérdida de masa registrada en la balanza se asigna a la fracción del oxígeno metaestable, δ , que escapa de la muestra y conociendo el peso de esta a temperatura ambiente y, suponiendo una buena estequiometría conocida para los demás átomos componentes del material, incluido el oxígeno estable, O_6 , se puede obtener en forma aproximada el porcentaje de oxígeno metaestable que había en la muestra [Vanderah, 1992] y determinar, entonces, δ . En la figura 3.2 se muestra una curva típica de pérdida o captura de oxígeno, según se este calentando o enfriando la muestra. Este método tiene el inconveniente de que no se pierde todo el oxígeno metaestable en la muestra a temperaturas un poco arriba de 900 °C durante el desarrollo de la determinación del contenido de oxígeno, es decir, no se alcanza a obtener la ausencia total de oxígeno metaestable en la muestra, $\delta = 1$, lo cual introduce un error en el cálculo, aparte del error introducido por la precisión de la balanza, aunque este último resulta despreciable comparado con el otro y con el error en la estimación de la estequiometría de la muestra. Para sacar todo el oxígeno metaestable se tendría que subir la temperatura en forma considerable por arriba de la temperatura de sinterizado, 915°C para muestras de Eu123 , lo cual podría introducir errores de otro tipo, como podrían ser, alteraciones en la estequiometría de la muestra por pérdidas de material de otros de los componentes, el bario, por ejemplo. Los errores mínimos esperados para este tipo de técnica en la determinación del contenido de oxígeno son del orden del 15% [Vanderah, 1992]. Este porcentaje de error se alcanza solamente si se permite a la muestra permanecer tiempos relativamente grandes a altas temperaturas para permitir la difusión del oxígeno en la muestra, evitando en lo posible la pérdida de otros materiales por evaporación.

3.5.2 Método de titulación iodométrica

El método de doble titulación iodométrica, se utiliza como una de las técnicas de caracterización más precisas para determinar el grado de oxidación del cobre y el contenido de oxígeno, $6+\delta$, en los superconductores de alta temperatura [Nazzal 1988],

introduce un error máximo estimado en 4% [Chen, 1996] y pueden obtenerse errores tan bajos como el 1% con variaciones en el método original [Vanderah 1992, pag. 612].

En este trabajo de tesis se utilizó una técnica de doble titulación iodométrica que no depende del conocimiento de la estequiometría de la muestra para determinar el grado de oxigenación del cobre y la concentración de oxígeno [Chen 1996]. El método envuelve dos titulaciones y es más exacto que un procedimiento en el cual se omite una titulación. En el primer experimento de titulación, se determina el contenido total del Cu en el superconductor y en otro experimento se mide la carga total del cobre. Entre los dos experimentos se obtiene el estado de oxidación promedio del cobre y, entonces, se infiere la concentración de oxígeno de acuerdo con el procedimiento de Chen, 1996, en donde se emplea una formulación más precisa que las anteriores dando como resultado un error menor al 3 %. Vanderah (1992), describe con detalle los pormenores del método de doble titulación Iodométrica.

La titulación iodométrica es una técnica de análisis químico que utiliza el I_2 como intermediario para determinar la cantidad de oxidantes (Cu^{+2} , Cu^3 y O_2) en una muestra. El ión Yoduro (I) es oxidado a I_2 por el agente oxidante y luego el I_2 es valorado por un sulfato, $S_2O_3^{-2}$. El cobre total es medido por la cantidad de sulfato necesario para titular el yodo, I_2 , liberado. En este experimento cada mol de Cu en $EuBa_2Cu_3O_{7.8}$ es equivalente a un mol de $S_2O_3^{-2}$.

El método involucra primero la disolución del compuesto, en una atmósfera inerte, en una solución ácida de KI. Cualquier cantidad de Cu^+ en la muestra puede precipitarse como CuI.

La carga promedio $[Cu-O]^{+p}$ se determina a partir de una relación de volúmenes de la solución necesaria para titular el Yodo generado de las muestras y los pesos de las muestras [Appelmann 1987, Chen 1996]. Del valor de p se obtiene, entonces, el contenido de oxígeno.

3.5.3 Obtención del contenido de oxígeno a partir de T_c

Otra forma de obtener la fracción de oxígeno metaestable es mediante la curva de T_c contra δ en una muestra de referencia. Este procedimiento parte del conocimiento experimental, ya generalizado [Cava 1987], de que la curva de temperatura crítica contra

δ , en las perovskitas superconductoras de la familia $R123$, es de la misma forma para todos los miembros de la familia, con un corrimiento referido al valor máximo de la T_c , obtenido para la δ más cercana a cero en el compuesto bajo estudio. Por lo que conociendo la curva de T_c contra δ para muestras policristalinas de $Y123$, que es el compuesto más estudiado y conocido en todos sus parámetros físicos, se puede utilizar esta para generar una curva similar para el $Eu123$. De esta última curva se obtiene, entonces, δ con un error alrededor del 10%, si la curva de referencia se obtuvo con el método de titulación iodométrica, que es el caso.

Con el fin de hacer más precisa la determinación del contenido de oxígeno metaestable, con el método utilizado de la curva de referencia de $Y123$, en este trabajo de tesis se midió el contenido de oxígeno de la muestra con mayor grado de oxigenación con el método de titulación iodométrica, y para determinar el contenido de oxígeno de las demás muestras se utilizó una curva de T_c contra δ para el $Y123$, la cual también fue obtenida por Cava (1987) determinando el contenido de oxígeno con el método de titulación iodométrica.

3.6 Determinación Experimental de $S(T)$

Uno de los métodos más comunes para la medición de la potencia termoeléctrica (PTE) como función de la temperatura en materiales superconductores es el método llamado integral, en el que se provoca una diferencia de temperatura entre los extremos de una muestra en forma de barra, al colocarla con un extremo haciendo contacto con el dedo frío de un sistema de enfriamiento y el otro extremo orientado axialmente en la dirección del flujo de calor del sistema de enfriamiento. En este método se mide la diferencia de potencial que provoca la diferencia de temperatura entre los extremos de la muestra, mientras se enfría en el sistema criogénico, y a partir de la definición de la PTE se obtiene esta. Una corrida del experimento solo toma entre 45 minutos y 1 hora para obtener una curva de $S(T)$ en un intervalo de temperatura comprendido entre 300 °K y 10 °K, si se realiza en un refrigerador de ciclo cerrado típico. No requiere de una fuente de calor adicional porque utiliza el gradiente natural que se forma en la muestra mientras esta se está enfriando. Los datos que se obtienen no permiten obtener valores puntuales

para $S(T)$, a una temperatura dada, porque estos se colectan durante la caída de temperatura y se promedian cada cierto intervalo de tiempo, que puede ser típicamente entre 5 y 10 segundos, con una rapidez de enfriamiento, típica, de 1 grado cada 10 segundos. En este trabajo de tesis, la determinación experimental de la potencia termoeléctrica, $S(\mu\text{V}/^\circ\text{K})$, se realizó utilizando el método de oscilación sincronizada de la temperatura en los extremos de la muestra, calentando cada extremo de la muestra con resistencias conectadas a un divisor de voltaje, de media onda, alimentado este por un generador de funciones senoidales [P.M. Chaikin 1975; A.P. Goncalvez 1988]. Este método permite obtener la potencia termoeléctrica, en cada punto seleccionado de temperatura, con una alta precisión estadística y variaciones de temperatura de fracciones de grado K alrededor del punto de medición. Para determinar la PTE en cada punto de temperatura se utilizaron alrededor de doscientos puntos experimentales, obtenidos alrededor de la temperatura elegida, con una ΔT máxima de 0.4°K . Este método toma un tiempo considerablemente mayor que el anterior, casi 30 horas, para realizar una corrida entre temperatura ambiente y 10°K , si se realiza con diferencias de 1°K entre cada medición. En este trabajo de tesis las determinaciones experimentales de $S(T)$ se realizaron en intervalos de 5 K, desde temperatura ambiente hasta unos pocos grados Kelvin antes de llegar a la T_c , y a partir de entonces el intervalo se redujo a 1 K.

El gradiente de temperatura, ΔT , provocado entre los extremos de la muestra genera una diferencia de potencial, ΔV , que oscila con las oscilaciones de la temperatura. Los valores capturados de ΔV , al graficarlos contra los valores capturados de ΔT , generan una elipse, de donde se obtiene la información para determinar la PTE del material, utilizando para ello la expresión de $S_m(T)$ que veremos más adelante.

Las variaciones de temperatura, ΔT , entre los extremos de la muestra se midieron con un termopar diferencial de Au(Fe 0.07% at)-Cr y junto con las respectivas diferencias de potencial, ΔV , fueron registradas con sendos microvóltmetros digitales con interface IEEE-488 y se procesaron en una microcomputadora PC, IBM compatible, utilizando para ello un programa de cómputo, TERMPOT, escrito para controlar el equipo de medición y control de temperatura y para procesamiento de datos en este experimento. Para generar la elipse se usaron 200 puntos, los que se ajustan a una recta, de cuya pendiente y de los datos de la $S_{\text{Au-Fe}}(T)$ del termopar y los de la $S_{\text{Au}}(T)$ de los alambres de

oro puro, a la cual esta referida la medición, utilizados estos para coleccionar los datos de ΔV_m , se obtiene la termopotencia absoluta $S_m(T)$ de la muestra. Para lo anterior, se utiliza una expresión obtenida a partir de la definición de PTE, $S = dV/dT$. Del arreglo experimental utilizado se obtiene la expresión para la PTE de la muestra como función de la razón de los voltajes de la muestra ΔV_m sobre el voltaje del termopar ΔT , que registra los cambios de temperatura en los extremos de la muestra, y las PTE del Cr, del Au dopado con 0.07% de Fe y la de los alambres de oro puro, dada por:

$$S_m = \frac{\Delta V_m}{\Delta T} [S_{Cr} - S_{Au-Fe(Fe0,07\%)}] + S_{Au} \quad (3.3)$$

donde:

ΔV_m : diferencia de potencial entre los extremos de la muestra

ΔT : Voltaje del termopar diferencial de Au-Fe 0.07%

S_{Cr} : PTE del alambre de Cr

$S_{Au-Fe 0.07\%}$: PTE del termopar de oro dopado con fierro

S_{Au} : PTE del oro puro

Las muestras fueron barras rectangulares de 7.02 mm de longitud, en promedio, con un área de sección transversal alrededor de 1.6 mm² como se muestra en la tabla 3.1. Las muestras se instalaron, como se muestra en el arreglo de la figura 3.6, pegando sus extremos a unas láminas de oro, con dimensiones de 3.5x2.0x0.06mm³, las que a su vez están pegadas con barniz GE-7031, de alta conductividad térmica y aislante eléctrico, sobre sendos cristales de cuarzo. Sobre estos cristales también están pegadas, con el mismo barniz, las resistencias que se utilizan para calentar los extremos de la muestra. Las dimensiones de los cristales de cuarzo son de 10x7x0.4 mm³, los cuales descansan sobre una placa de baquelita de 1.03 mm de espesor con un área de 28x12.7 mm², la cual subyace sobre el portamuestras y cuya función es la de amortiguar los cambios bruscos de temperatura entre este y la muestra, dando el tiempo necesario para realizar pequeños incrementos de temperatura en la muestra, que se llevan al cabo durante la corrida del experimento en un punto de temperatura, antes de que el controlador corrija ajustando la temperatura del dedo frío. En la misma figura se aprecian también las terminales eléctricas, formadas por pequeños postes de cobre recubiertos de oro, las que están en

buen contacto térmico con el portamuestras de cobre y aisladas eléctricamente de este. Lo anterior ayuda a disminuir los gradientes de temperatura, entre las terminales y el portamuestras, que dan lugar a corrientes espúreas no deseadas.

Tabla 3.1

Dimensiones de las muestras utilizadas para obtener $S(T)$ para diversas δ , donde X_m , a y b son la longitud y los lados de las barras, respectivamente.

Muestra	X_m (mm)	a (mm)	b (mm)	δ
1	7.05	1.022	1.739	0.04
2	7.01	1.014	1.496	0.09
3	7.11	1.035	1.583	0.15
4	6.99	0.996	1.540	0.38
5	6.98	1.041	1.612	0.55
6	7.03	1.050	1.412	0.69
Promedio	7.02	1.026	1.563	

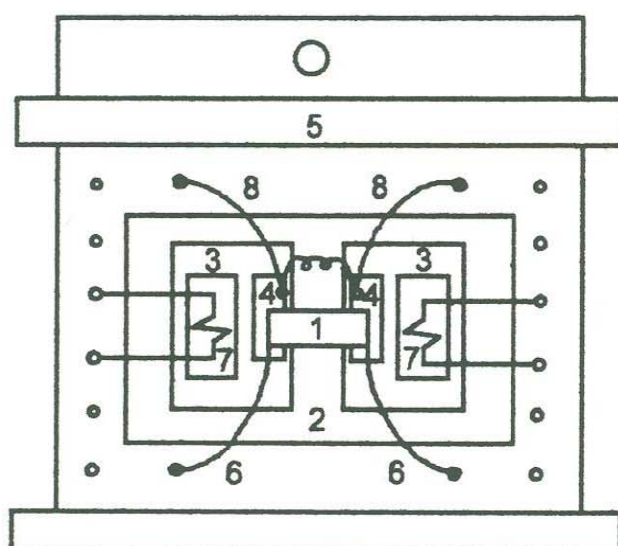


Figura 3.6. Diagrama de bloques del portamuestras utilizado para medir $S(T)$: 1) Muestra, 2) Aislante de baquelita, 3) cristal de cuarzo, 4) Laminilla de oro, 5) Portamuestras, 6) Conductores eléctricos de Au, 7) Resistencias planas, 8) Terminales eléctricas del Termopar diferencial de Au(Fe)-Cromel, 9) Blindaje térmico.

Los mayores errores introducidos con esta técnica en la determinación de $S(T)$ son debidos a las pérdidas o ganancias de calor en la muestra, por fenómenos de convección,

conducción a través de los conductos eléctricos, y por radiación. Los efectos de las pérdidas (o ganancias) de calor en la muestra participan en la creación de gradientes indeseables de temperatura entre las terminales y la muestra, que dan lugar a corrientes espúreas, las cuales aportan datos erróneos en la información recogida, o provocan ruido en el gradiente generado entre los extremos. Para minimizar posibles efectos negativos por la pérdida de calor, a través de los alambres de oro y de los alambres del termopar diferencial utilizado, estos se eligieron con diámetros de 0.001 pulgadas para los alambres de oro y de 0.005" para el termopar, con longitudes de 2.5" en ambos, medidas estas entre la muestra y las terminales eléctricas del portamuestras. Las pérdidas (o ganancias) de calor por radiación se disminuyeron con el blindaje de radiación, consistente en una lámina de cobre plateada que cubre todo el arreglo y está a la misma temperatura que el portamuestras. El error introducido por el patrón de referencia, en este caso el oro, es alrededor del 5% [Pearson, 1960].

Al final de este capítulo se presenta una estimación de errores para la conductividad térmica, los cuales se aplican también a la PTE.

3.7 Determinación experimental de $\kappa(T)$

La conductividad térmica en cerámicas superconductoras es baja, los superconductores de alta T_c tienen una κ comparable a la del acero inoxidable, y decae a bajas temperaturas, lo anterior aunado al hecho de que su color negro mate las hace tener grandes pérdidas por radiación arriba de 150 K, da como resultados que, en la mayoría de los casos, los valores de κ no sean confiables [Merisov, 1989]. Por lo anterior, es conveniente usar el método de la placa en estado estacionario, debido a que las pérdidas de calor en este tipo de arreglo son considerablemente menores que en una barra, el error por pérdidas por radiación se reduce enormemente. Sin embargo, si se toman las providencias necesarias, tales como poner un blindaje de radiación térmica y garantizar que esté a una temperatura muy cercana a la de la muestra, las pérdidas por radiación se reducen considerablemente [Merisov 1989].

En este estudio se utilizaron barras de muestras con longitudes entre 4.950 y 5.048, con áreas de sección transversal cuyos valores variaron en el rango comprendido entre 1.454

y 1.825 mm^2 como puede apreciarse en la tabla 3.2. Para reducir las pérdidas de calor por radiación se colocó un envolvente metálico reflector con un extremo con una temperatura lo más cercana posible a la del extremo caliente de la muestra y el otro lado del reflector a la temperatura del sumidero de calor de la muestra. Aunado a esto, la diferencia de temperaturas en los extremos de la muestra siempre fue menor a 1°K . El gradiente de temperatura generado entre los extremos de la muestra se obtuvo con un termopar diferencial de Oro(0.07% Fe)/Cromo. Las pérdidas de calor por convección se redujeron a niveles despreciables, teniendo la muestra inmersa en un vacío $\geq 10^{-3}$ Torr. En la figura 3.7 se muestra el comportamiento de la conductividad térmica del aire contra el nivel de vacío, en Torr. En esta figura puede observarse que la conducción de calor por convección alcanza un mínimo a partir de 10^{-3} Torr y tiene una caída $\sim 10^3$ veces comparada con su valor a una presión de 100 Torr.

Para obtener experimentalmente la conductividad térmica con el método del estado estacionario en barras pueden seguirse alguno de los dos procedimientos más ampliamente utilizados: 1) Calibrar la fuente de calor para todo el intervalo de temperatura y obtener, entonces, κ ; ó 2) Utilizar una muestra calibrada como

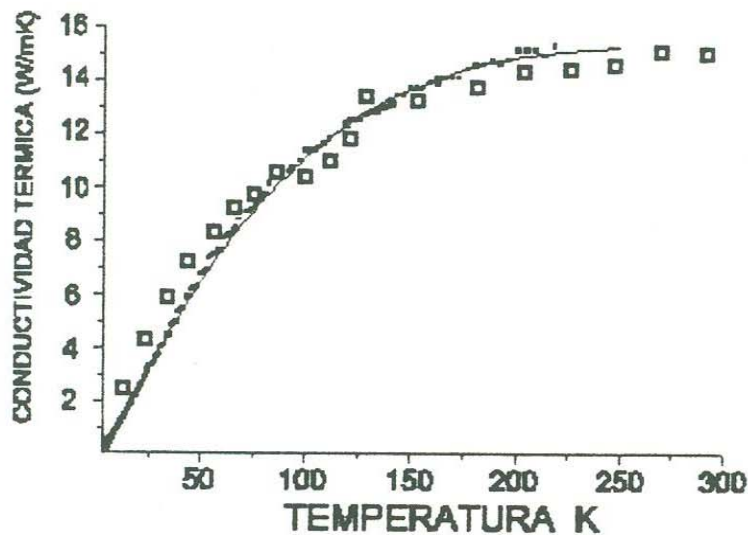


Figura 3.7. Puntos experimentales de conductividad térmica contra temperatura, $\kappa(T)$, publicados para SS Austenítico (cuadros pequeños). Los cuadros grandes representan la $\kappa(T)$ obtenida experimentalmente, en este trabajo de tesis, para una muestra de SS Austenítico. La línea continua es la curva de ajuste para la curva publicada: $Y = -0.7406 + 0.17702x - 6.6712E-4x^2 + 8.60392E-7x^3$

referencia.

En el procedimiento 1) se obtiene el valor de la resistencia del calentador para todo el intervalo de temperatura utilizado, obteniéndose el coeficiente de variación de la resistencia contra temperatura, $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$, K^{-1} . Una vez caracterizada la fuente de calor se obtiene generación de potencia, $\dot{Q}(T)$, como función de la temperatura y se procede a la determinación de la conductividad térmica a partir de la relación: $\kappa = \frac{\dot{Q} \Delta X}{A \Delta T}$.

En este trabajo de tesis, para obtener la variación de la conductividad térmica contra temperatura, se utilizó el segundo procedimiento mencionado, es decir el método del estado estacionario con referencia a una muestra estándar de acero austenítico E308L-16 (18% cromo, 9% nickel), cuya curva de κ contra temperatura tiene un error máximo del 10% [Hust] y se presenta en la figura 3.7.

Esta técnica consiste en pegar la barra muestra y la barra estándar de referencia, una contra la otra, por uno de sus extremos, y hacer pasar por ellas, longitudinalmente, un flujo de calor constante y medir los gradientes de temperatura entre los extremos de cada una de las muestras cuando se alcanza el estado estacionario.

Dado que en estado estacionario, si no hay pérdidas de calor intermedias entre la fuente de calor y el sumidero, la cantidad de calor que pasa por la muestra será igual a la cantidad de calor que pasa por el material de referencia, por lo que se tiene la sencilla expresión para un flujo de calor unidimensional:

$$\dot{Q} = \frac{\kappa_m A_m \Delta T_m}{\Delta X_m} = \frac{\kappa_s A_s \Delta T_s}{\Delta X_s} \quad (3.4)$$

donde κ_m , la conductividad térmica de la muestra, queda determinada en función de la conductividad térmica del material estándar, κ_s , y de los gradientes de temperatura ΔT_m y ΔT_s de la muestra y del estándar, respectivamente, mediante la relación:

$$\kappa_m = \kappa_s \left(\frac{A_s \Delta X_m}{A_m \Delta X_s} \right) \frac{\Delta T_s}{\Delta T_m}, \quad (3.5)$$

en esta expresión $A_s \Delta X_m / A_m \Delta X_s$ es el factor geométrico aportado por la muestra y el estándar, donde A_m , A_s y ΔX_m^{ef} , ΔX_s^{ef} son las áreas de sección transversal y las longitudes efectivas de las muestras y el estándar, respectivamente. La geometría de la muestra estándar fue cilíndrica con dimensiones de 4.03mm de longitud efectiva por 1.52mm de diámetro. El factor geométrico fue ligeramente diferente para cada muestra, con un valor promedio de 1.01, y los valores de ΔT_s y ΔT_m fueron levantados por dos termopares diferenciales de Au (0.07% Fe)/Cromo, conectados a sendos microvólmetros y capturados en una computadora PC. El control del equipo y el procesamiento de datos se realizó mediante el programa de cómputo en QBASIC, KStd330, escrito para este experimento.

En la figura 3.8 se muestra el arreglo utilizado para realizar el experimento de conductividad térmica, en donde se observan la barra muestra, m, (9) y la barra estándar, S (10), conectadas entre sí con pintura de plata por uno de sus extremos, mientras que los otros extremos van conectados a la fuente de calor, y al sumidero de calor, también con pintura de plata.

Las muestras, que tienen la geometría de una barra rectangular con dimensiones promedio de 3.94 mm de longitud efectiva y área de 1.623 mm², se instalan como se muestra en la figura 3.8, en el mismo portamuestras utilizado para medir potencia termoeléctrica en el refrigerador criogénico, con algunas adecuaciones. Un extremo de las muestras se adhiere, con pintura de plata, sobre un pedestal de cristal de cuarzo que tiene 0.45 mm de espesor con un área de 52 mm². Sobre el pedestal de cuarzo también está pegada, con barniz Oxford, una resistencia plana de 350Ω a temperatura ambiente y con dimensiones de 5x8 mm². El cristal de cuarzo está pegado, con el mismo barniz, sobre una placa de baquelita de 1mm de espesor, la cual descansa pegada sobre el portamuestras de cobre que se describió en la sección anterior. El extremo libre de la barra estándar se ancla térmicamente en un agujero, taladrado con un diámetro ligeramente mayor al del estándar, en una de las paredes verticales del portamuestras. El portamuestras sirve de sumidero de calor o dedo frío.

La corriente constante fue proporcionada a la resistencia calefactora mediante una fuente de alta regulación, marca Lake Shore modelo 120 CS, generándose una potencia promedio de 0.8 mW. La potencia proporcionada a la resistencia calefactora fue

establecida para proporcionar un gradiente de temperatura de 0.4 K, máximo, entre los extremos de la muestra.

La captura de datos, durante la medición de la conductividad térmica a cualquier temperatura seleccionada, se inició después de que la temperatura tuvo variaciones ΔT en los valores, promediados cada 1.5 segundos, menores o iguales a ± 0.12 K, en un periodo de 15 segundos, iniciados a partir de una espera de inicial de 30 segundos, contados estos últimos a partir del momento en que el controlador alcanzó por primera vez la temperatura de operación seleccionada. Para cada temperatura se tomaron tres diferentes valores de $\Delta T_s/\Delta T_m$, la computadora promedia esos valores y calcula la conductividad térmica, $\kappa(T)$, de la fórmula para κ_m , utilizando las áreas y las longitudes de la muestra y el estándar para, finalmente, mostrar el punto κ en función de T en la pantalla. La temperatura del dedo frío se cambia, entonces, procediéndose a realizar la siguiente determinación de κ contra T.

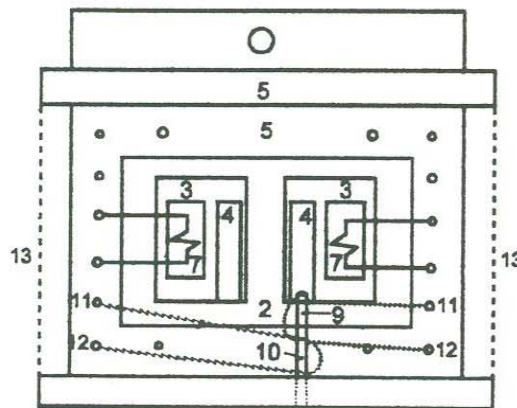


Figura 3.8. Arreglo experimental del dispositivo utilizado para determinar κ en muestras de Eu123. 10) Muestra de Eu123. 11) Muestra de SS Austenítico estándar, 12) y 13) Termopares diferenciales de Au(Fe0.07%)-Cromo de la muestra y el estándar, respectivamente. Los demás números indican lo mismo que en la figura 3.6.

Para la calibración inicial del equipo se utilizó una muestra con un diámetro de 1.56 mm, de acero inoxidable austenítico E308L-16, mismo material utilizado como referencia, el cual se pegó con pintura de plata a la barra de referencia. La barra muestra, de E308L-16, tuvo una longitud efectiva de 4.05mm, para un total de 9 mm de longitud efectiva para las

dos barras pegadas una contra la otra, obteniéndose valores que caen dentro del error experimental de la curva de referencia sobre un intervalo de temperatura de 300 K hasta 12 K, como se muestra en la figura 3.7 (los cuadros grandes, abiertos, muestran puntos de la curva de κ contra T para la muestra de E308L-16, comparada con la curva del patrón estándar del mismo material). La curva obtenida presenta valores con una diferencia promedio del 3.4 %, respecto de los valores de la curva de referencia, con algunas correcciones por desviaciones del experimento ideal, sin embargo, aun con estas correcciones, se obtuvieron algunos puntos con una diferencia hasta del 7 %, aproximadamente.

Tabla 3.2

Dimensiones de las muestras y el material de referencia: ΔX_m^{ef} , ΔX_s^{ef} las longitudes efectivas de la muestra y el material de referencia, y $A_s \Delta X_m / A_m \Delta X_s$, el factor geométrico, con A_m y A_s sus áreas respectivas. ΔX_m es la longitud real de las muestras y a, b los lados de su sección transversal. La longitud del material de referencia es de 4.03mm y su diámetro de 1.562 mm, δ es la concentración de oxígeno metaestable y los valores del último renglón de la tabla corresponden a los promedios.

ΔX_m^{ef} (mm)	ΔX_m (mm)	A (mm ²)	a (mm)	b (mm)	$A_s \Delta X_m / A_m \Delta X_s$	δ
3.96	5.048	1.825	1.050	1.739	0.978	0.04
4.01	4.998	1.545	1.033	1.496	1.170	0.09
3.91	5.025	1.643	1.038	1.583	1.073	0.15
3.96	5.011	1.593	1.035	1.540	1.120	0.38
4.01	5.040	1.678	1.041	1.612	1.077	0.55
3.80	4.950	1.454	1.030	1.412	1.178	0.69
3.94	5.012	1.623	1.037	1.563	1.099	

Las ganancias y las pérdidas de calor en la muestra, no provocadas por la resistencia calefactora o el sumidero de cobre al cual está anclada, son muy importantes en la determinación de la conductividad térmica, e intervienen los mismos factores considerados en la determinación de la PTE, por lo que seguiremos el mismo procedimiento para hacer una estimación del efecto que tienen estos factores en la determinación de la conductividad térmica.

3.8 Estimación de errores

Las pérdidas o ganancias externas de calor en la muestra, cuando no son pequeñas comparadas con el calor que fluye por la misma como consecuencia de la fuente de calor del experimento, influyen considerablemente en el valor de κ o S , de tal manera que incluso pueden cambiar la forma y dimensiones de la curva, por lo que es necesario calcularlas e introducirlas en las ecuaciones utilizadas en la determinación de la conductividad térmica o de la potencia termoeléctrica. En este análisis se centra la atención en una estimación de los errores debidos a fenómenos de conducción, convección y radiación de calor, sin embargo para un análisis completo también es necesario considerar la calibración del detector del controlador de temperatura, y el tipo de termopares utilizados, y la magnitud de los errores que estos pudieran introducir en la determinación de los parámetros aludidos, por lo que también se presentan las características de estos últimos en el arreglo experimental presentado. Algunas de las distorsiones pueden disminuirse, a un nivel tal que prácticamente se elimina su influencia en grado significativo, haciendo modificaciones y prevenciones en el arreglo experimental, como es el caso del blindaje de radiación agregado al portamuestras, o disminuyendo, en lo posible, los diámetros de los cables y conectes de la muestra con sus alrededores. La selección del tipo de termopar es también importante porque unos tienen mayor resolución que otros, lo mismo sucede con el sensor del controlador de temperatura del portamuestras.

3.8.1 Sensor de temperatura

El sensor de temperatura para el control de la misma en el portamuestras es un diodo Lake Shore DT-12 con certificado de calibración dentro de ± 0.05 K y el controlador tiene un intervalo de control de ± 0.1 K alrededor del punto de operación, con un tiempo de estabilización dependiente de la masa agregada en el dedo frío. El termopar diferencial de Au(Fe0.07%at)-Cromo tiene una precisión de ± 0.1 K a temperaturas por debajo de 150 K y de ± 0.2 K a temperaturas por arriba de 150 K [Omega 1992]. Los voltajes generados por este fueron tomados con un microvóltmetro Keithley 182 con una resolución de 100 nV.

3.8.2 Radiación

Si se eligen adecuadamente las conexiones de la muestra y se tiene un vacío mayor que 10^{-3} Torr, entonces las pérdidas o ganancias de calor por radiación de la muestra, y el estándar en el caso de la κ , son los errores principales para temperaturas [Verebelyi, 1997]. Asumiendo una simetría coaxial, las pérdidas de calor pueden calcularse a partir de la Ley de Stefan-Boltzmann con algunas adecuaciones experimentales [Karawacki, 1992], mediante la expresión

$$\frac{P_R}{P_m} = \frac{\sigma \varepsilon_{12} A_l l T^3 \Delta T_{Sh}}{2 \kappa A_m \Delta T_m} \quad (3.6)$$

Donde P_R es la potencia de radiación de calor, P_m es la potencia del flujo de calor a través de la muestra, $\Delta T_{Sh}/\Delta T_m$ es la razón de las diferencias de temperatura entre el blindaje y la muestra y de los extremos de la muestra (o de la muestra mas la referencia en el caso de κ), σ es la constante de Stefan-Boltzmann, ε_{12} la emisividad combinada muestra-blindaje térmico, l es la longitud de la muestra (mas la de la referencia de acero austenítico en el caso de la conductividad térmica), T la temperatura del blindaje de radiación, κ es la constante de conductividad térmica de la muestra y A_m es el área de sección transversal de la muestra. P_m y P_R se obtienen a partir de las relaciones:

$P_R = \sigma \varepsilon_{12} A_l T^3 \Delta T_{Sh}/2$ y $P_m = \kappa A_m \Delta T_m/l$, donde A_l y A_m son las áreas lateral y transversal, de la muestra, respectivamente. La emisividad combinada se expresa como [Incropera 1981]

$$\frac{1}{\varepsilon_{12}} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right), \quad (3.7)$$

en donde ε_{12} se convierte a ε_1 cuando $A_1 \ll A_2$, que es el caso.

Como vimos anteriormente, sección 3.7, la potencia calorífica de la fuente de calor, P_m , tuvo un valor medio de 0.8 mW.

3.8.3 Conducción

Las pérdidas de calor por conducción a través de los alambres de los termopares se calcularon utilizando la expresión

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{\kappa_{Cr} A_{Cr} \Delta T_{Cr} / l_{Cr}}{\kappa_m A_m \Delta T_m / l_m}, \quad (3.8)$$

donde los subíndices *Cr* y *m* se refieren al alambre de Cromo y a la muestra, respectivamente, las demás notaciones tienen el mismo significado que las anteriores.

3.8.4 Convección

El efecto del arrastre de calor por convección para vacíos por debajo de 10^{-3} Torr y a bajas temperaturas es pequeño, comparado con efectos como la conductividad térmica y la radiación, incluso se anula para temperaturas por debajo de 50 °K debido a la condensación del nitrógeno y del oxígeno. Los cálculos de calor por convección se realizaron utilizando la gráfica de la figura 3.9, en donde se muestra una curva de la conductividad del aire, κ_a , como función de la presión de vacío. Se observa que para vacíos por debajo de 10^{-3} Torr, la conductividad térmica del aire cae por un factor $\sim 10^{-3}$

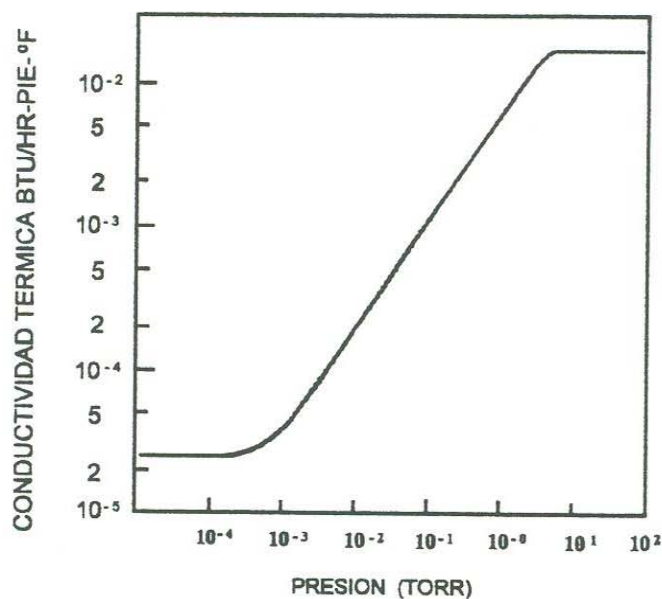


Figura 3.9. Gráfica de la conductividad térmica del aire como función de la presión.

veces comparada con su valor a presiones $\sim 10^2$ Torr. Con el valor de κ_a a presiones de 10^3 Torr y con las relaciones y tablas obtenidas por Roth (1976), se estimó la pérdida de calor por convección.

En la tabla 3.3 se presentan los valores de los diversos parámetros: áreas, gradientes de temperatura, conductividad térmica, longitudes y constantes físicas, utilizados para la estimación de errores de acuerdo con el procedimiento mencionado en cada caso. La conductividad térmica del aire como función del grado de vacío se obtuvo de la Gráfica (misma anterior) y su valor relativo a 100 °K de la tabla de APD Cryogenics Inc.

Tabla 3.3

Parámetros utilizados en la estimación de errores, por escapes de calor por convección, radiación y conducción, en la determinación de la conductividad térmica y la potencia termoeléctrica [Incropera 1981; Verebelyi 1997]

κ_m (W/m ^{°K})	σ (W/m ^{2°K})	ε	A_f (mm ²)	A_m (mm ²)	l_m (mm)	ΔT_m (°K)	κ_{Cr} (W/m ^{°K})	A_{Cr} (m ²)	ΔT_{Cr} (°K)	L_{Cr} (mm)
6.2	5.67×10^{-8}	.98	26.06	1.623	5.012	0.4	18	1.27×10^{-8}	0.76	25

En la tabla 3.4 se presentan los resultados de los cálculos efectuados en la estimación de errores. Estos resultados son aceptables, comparados con cálculos similares realizados en otras cerámicas superconductoras de alta temperatura [Verebelyi, 1997]. La potencia de calor a través de la muestra, a una temperatura de 100 °K, fue de 0.8 mW/m^{°K}. La corriente eléctrica aplicada a la resistencia calentadora (350 Ω a temperatura ambiente) fue de 2 mA.

Tabla 3.4

Resultados de la estimación de errores, representativos, que influyen en la determinación precisa de la conductividad térmica por efectos de radiación, conducción y convección de calor, calculados a una temperatura de 100°K, y los porcentajes respecto al flujo de calor, P_m , en la muestra: $P_m = 0.8mW$

Evento	(mW/m ^{°K})	%
Radiación	0.0009	< 0.01
Conducción	0.014	1.75
Convección	0.008	1
Total	0.0229	~2.75

Capítulo 4

Análisis y discusión de los resultados experimentales

4.1 Introducción

En este capítulo se analizan los diversos resultados experimentales obtenidos en la caracterización de las muestras de Eu123 mediante difracción de rayos X, resistividad contra temperatura, temperatura crítica, parámetros de red, potencia termoeléctrica y conductividad térmica, todos ellos relacionados con el efecto del contenido de oxígeno en la muestra.

4.2 Caracterización por rayos X

Excepto el difractograma con $\delta = 0.04$, el cual fue tomado con un difractómetro de rayos X autocalibrado, los difractogramas de rayos X obtenidos en este trabajo de tesis para el $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, los cuales se muestran en la figura 4.1, están mezclados con picos del patrón de referencia NaCl, cuyo pico más cercano al pico característico del eje c de la perovskita tiene un valor conocido de $2\theta = 45.449$. Los difractogramas aludidos indican que los compuestos cerámicos obtenidos tienen un alto grado de pureza de fase, correspondiente al patrón de referencia para la fase ortorrómbica o tetragonal del Eu123 , según sea el caso. En los difractogramas mostrados en la figura 4.1 se indican los picos que denotan los ejes a , b , c (200, 020 y 006, respectivamente) de la celda unitaria de la perovskita, los cuales muestran una intensidad relativa que disminuye para el eje c , cuando se pasa de la fase ortorrómbica a la tetragonal y crece para los ejes a y b . Esta es una forma preliminar de distinguir en los difractogramas si el material está en una u otra fases. Con base en lo indicado por estos, se observa que una disminución en el contenido de oxígeno transforma la fase superconductora en la fase normal, lo cual puede lograrse también a la inversa, es decir, se puede ir de la fase normal con bajo contenido de oxígeno a la fase superconductora con alto contenido de oxígeno. Este

proceso de cambio en la intensidad de los picos representando difracciones en los planos de los ejes a , b , c de la celda unitaria, en la zona de interés, $45 \leq 2\theta \leq 48$, se observa claramente en los difractogramas de la figura 4.1. La muestra con un alto contenido de oxígeno, $\delta = 0.04$, por ejemplo, tiene un pico representativo del eje c muy grande, comparado con los picos representativos de los ejes a y b , mientras que la muestra con menor contenido de oxígeno, $\delta = 0.69$, tiene una intensidad de picos a, b mayores que c .

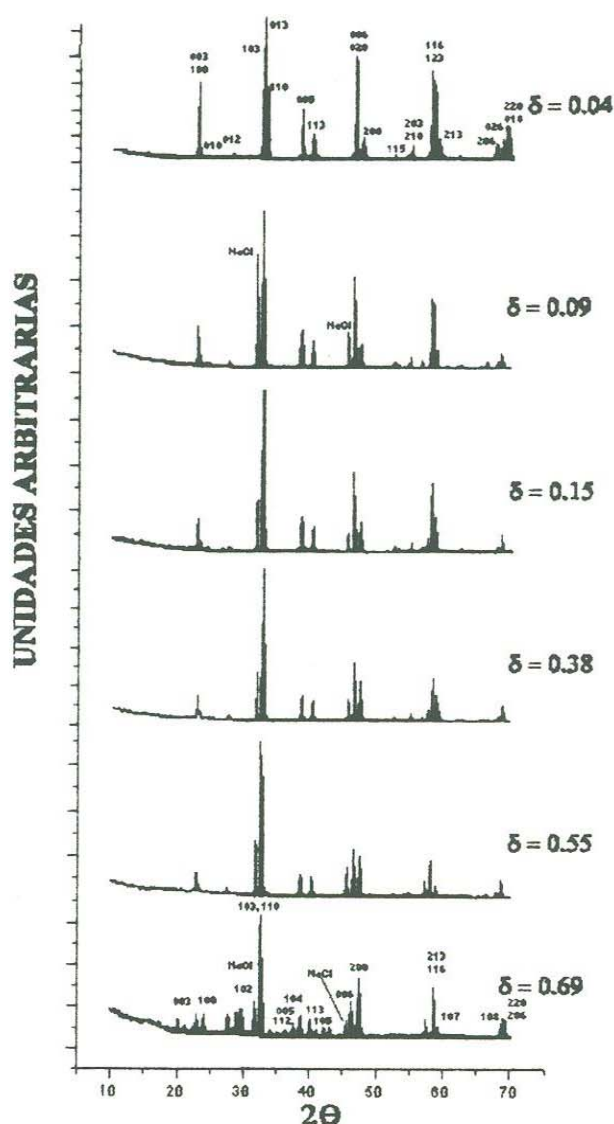


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X para muestras con diversas concentraciones de oxígeno: $\delta = 0.04, 0.09, 0.15, 0.38, 0.55, 0.69$. Donde el primer valor corresponde a una muestra con fase ortorrómbica (mayor concentración de oxígeno) y el último a una fase tetragonal (menor concentración de oxígeno).

Esta última muestra tiene una fase cristalina de tipo tetragonal, mientras que la primera tiene fase ortorrómbica.

4.2 Efecto del contenido de oxígeno en los parámetros de calor y carga

4.2.1 Resistividad contra temperatura

Las curvas de resistividad contra temperatura obtenidas se muestran en la figura 4.2 (a, b,c,d,e,f), en donde se observa un comportamiento tipo metálico para los valores de δ comprendidos entre 0.04 y 0.38, mientras que para valores de $\delta = 0.55$ y 0.69, las curvas de resistividad contra temperatura muestran un comportamiento de aislante tipo Mott. Comparando con valores reportados de Y123 policristalino, los compuestos policristalinos de Eu123 obtenidos en este trabajo son menos resistivos para la misma cantidad de oxígeno. La máxima temperatura crítica, $T_c = 91.2$ K, obtenida es para la muestra con mayor contenido de oxígeno metaestable, representada con $\delta = 0.04$, y la mínima, $T_c = 0$ K, para $\delta = 0.69$. El crecimiento de la T_c con el contenido de oxígeno se explica con el aumento en la concentración de portadores agujeros en los planos de Cu-O, mientras que el comportamiento aislante tipo Mott se atribuye al cambio de la fase ortorrómbica a la fase tetragonal no superconductora, provocado este por una fuerte disminución de oxígenos en las cadenas lo que provoca una redistribución de la carga y una consecuente disminución de agujeros en los planos de Cu-O.

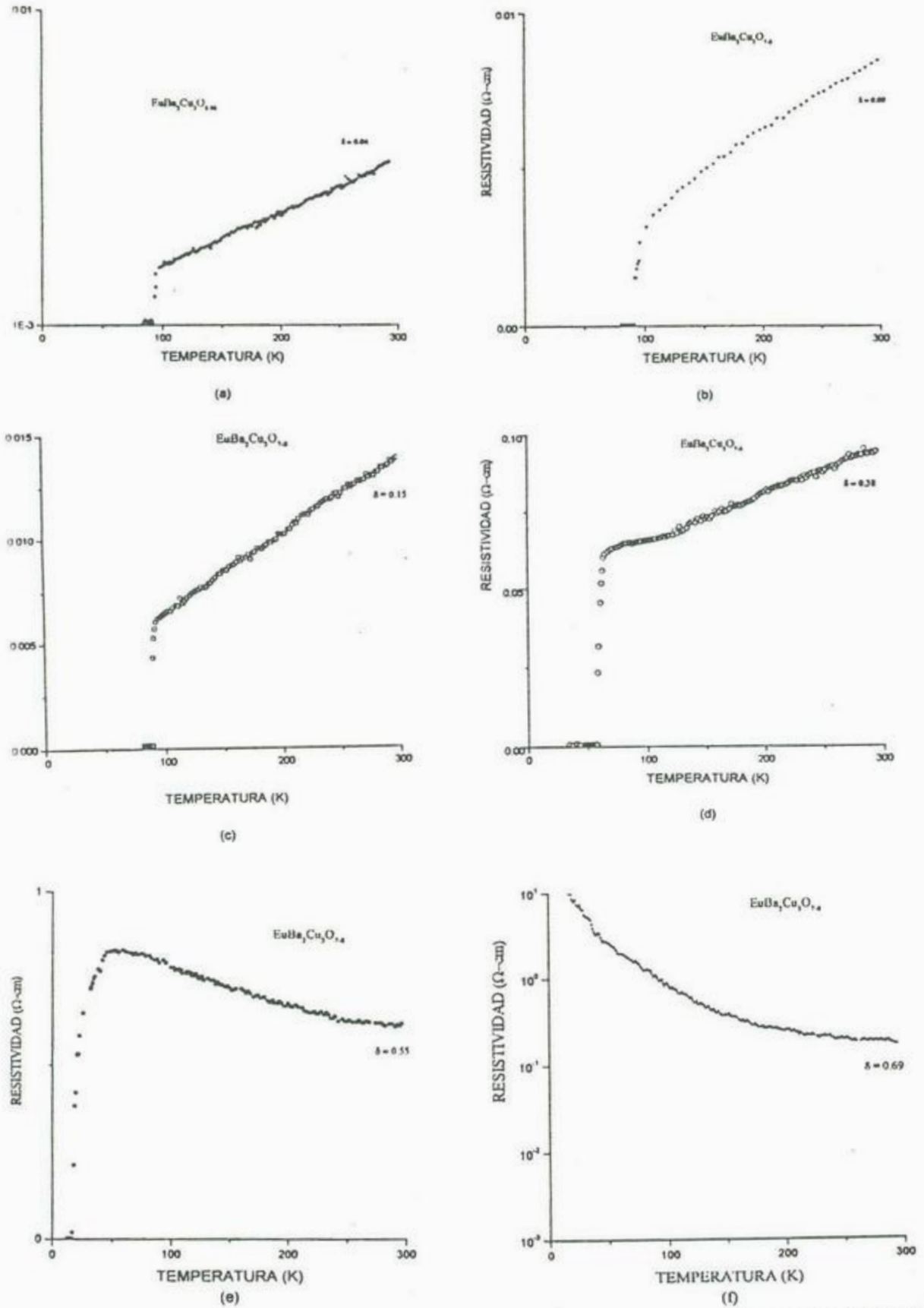


Figura 4.2. Gráficas de resistencia contra temperatura para diversas concentraciones de oxígeno:

(a) $\delta = 0.04$, (b) $\delta = 0.09$, (c) $\delta = 0.15$, (d) $\delta = 0.38$, (e) $\delta = 0.55$, (f) $\delta = 0.69$.

4.2.2 T_c contra contenido de oxígeno

La curva de T_c contra contenido de oxígeno, δ , figura 4.3, muestra valores con poca variación para δ cercana a cero, 0.04 y 0.09, mientras que para valores de δ mayores, la T_c tiende a bajar rápidamente, anulándose en $\delta = 0.69$. Esta curva, calibrada sólo para una muestra de Eu123 por el método de titulación iodométrica está referida, en su forma, a una curva de T_c contra δ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Este procedimiento es cada vez más aceptado porque la forma de la curva de T_c contra δ es muy similar para todos los miembros de la familia *R123*. Conocidas las T_c de las curvas de resistividad contra temperatura se obtuvieron, entonces, los correspondientes valores del contenido de oxígeno utilizados en este trabajo experimental. Este procedimiento introduce una incertidumbre, no calculada en este análisis, pero considerada como típica por

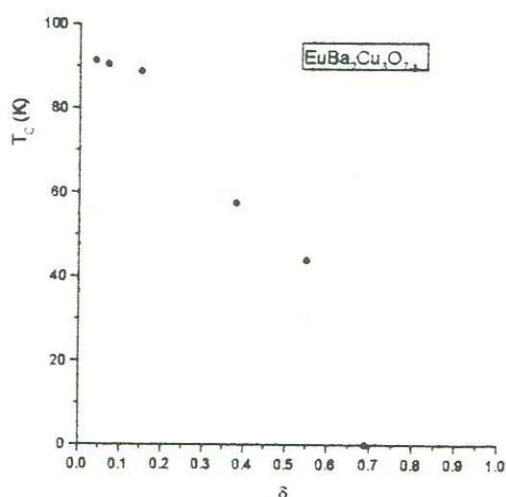


Figura 4.3. Gráfica de T_c contra deficiencia de oxígeno, δ , para 6 muestras de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

especialistas en el ramo, de alrededor del 10%. Los valores de la concentración de oxígeno metaestable obtenidos de esta curva, para las diversas muestras analizadas, son los que se utilizaron para obtener las curvas de parámetros de red, resistividad, potencia

termoeléctrica y conductividad térmica como función del contenido de oxígeno, como se verá posteriormente.

4.2.3 Parámetros de celda

Los resultados de la determinación de los parámetros de celda (a, b, c) contra contenido de oxígeno, se muestran en la figura 4.4, donde el eje c es en la dirección axial y se dividió entre 3 para incluirlo en la misma figura que a y b . En esa figura se observa que hay una transición de fase para una concentración total de oxígeno comprendida entre los valores de 6.45 y 6.31. El punto exacto, en donde esta transición se realiza, no es posible obtenerlo con precisión a partir de estas curvas, sería necesario aumentar el número de puntos experimentales en la gráfica. Una estimación gruesa, interpretando la gráfica, nos daría que para $\delta > 0.55$, $a = b \neq c$, mientras que para $\delta \leq 0.55$, $a \neq b \neq c$. La figura 4.5 muestra una curva de comportamiento del factor de ortorrombicidad del compuesto superconductor. El factor de ortorrombicidad, $FO = b-a/b$ es una relación que indica el grado de ortorrombicidad de la celda unitaria. Para una fase tetragonal, $FO = 0$, mientras que FO tiende a 1 cuando más ortorrómbica es la celda. Los valores obtenidos para los parámetros de red se muestran en la Tabla 4.1. Se observa que para la celda más ortorrómbica, obtenida en este trabajo, los parámetros de celda tienen las magnitudes $a = 3.8004 \text{ \AA}$, $b = 3.915 \text{ \AA}$, $c = 11.7492 \text{ \AA}$, y los valores para la celda más tetragonal encontrada son $a = b = 3.8740 \text{ \AA}$, $c = 11.8605 \text{ \AA}$, mientras que los publicados indican $a = 3.8384 \text{ \AA}$, $b = 3.8973 \text{ \AA}$, $c = 11.7069 \text{ \AA}$ para la fase ortorrómbica y $a = 3.8578 \text{ \AA}$, $b = 3.8578 \text{ \AA}$, y $c = 11.8391 \text{ \AA}$ para la fase tetragonal. En la figura 4.6 se aprecia la disminución del eje c de la celda unitaria del Eu123, al pasar de la fase tetragonal a la fase ortorrómbica. La máxima variación observada es de $\Delta c = 0.1113 \text{ \AA}$, comparable a la variación del eje b en el mismo intervalo de oxigenación.

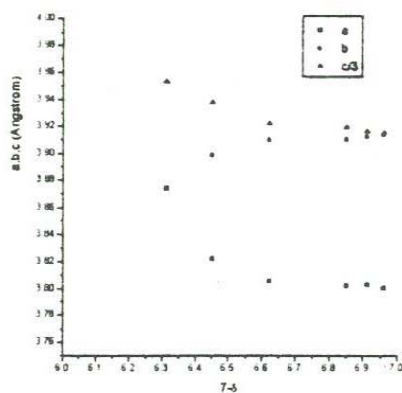


Figura 4.4. Gráfica de parámetros de red contra contenido de oxígeno para 6 muestras de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, con $\delta = 0.04, 0.09, 0.15, 0.38, 0.55$ y 0.69 .

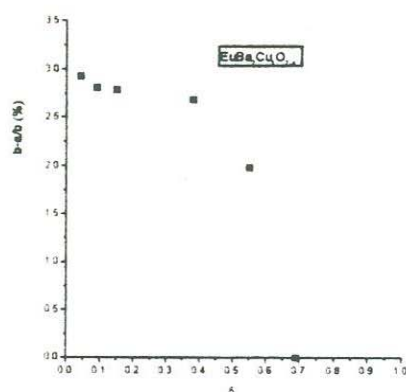


Figura 4.5. Gráfica del factor de ortorrombicidad, $FO = b-a/b(\%)$, contra contenido de oxígeno en muestras de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Tabla 4.1

Parámetros de red contra contenido de oxígeno metaestable, $7-\delta$.

$7-\delta$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
6.31	3.8740	3.8740	11.8605
6.45	3.8221	3.8992	11.8152
6.62	3.8055	3.9103	11.7687
6.85	3.8020	3.9110	11.7612
6.91	3.8031	3.9130	11.7510
6.96	3.8004	3.9150	11.7492

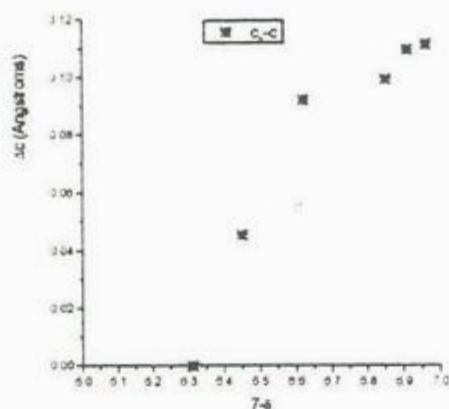


Figura 4.6. variación del eje c de la celda unitaria del Eu123 contra contenido de oxígeno.

4.2.4 Potencia termoeléctrica

Generalmente, las potencias termoeléctricas son más difíciles de ser entendidas que las resistividades porque aquellas están asociadas con coeficientes de transporte de mayor orden, pero esta mayor complejidad es la que podría proveer más información sobre los mecanismos de transporte de los óxidos de alta temperatura crítica, como el que aquí se estudia.

En la figura 4.7(a, b) se muestran los resultados experimentales obtenidos para la potencia termoeléctrica en las muestras de Eu123 ; se observa que las potencias termoeléctricas son positivas, indicando que la mayoría de los portadores de carga son agujeros, para casi todo el intervalo de concentración de oxígeno, y sus magnitudes vienen a ser menores al incrementarse la concentración de portadores de carga, haciéndose negativa para el valor de δ más cercano a cero, 0.04 en este caso. Comparando con las curvas de resistividad contra contenido de oxígeno, se observa que la PTE tiene magnitudes menores para las muestras que son menos resistivas. Por otro lado, para el valor de S tiende a incrementarse para las muestras más resistivas.

Las 2 muestras con menor concentración de oxígeno, $\delta \geq 0.55$, muestran una pendiente negativa en todo el intervalo de temperatura. Para $\delta = 0.55$ la pendiente es negativa hasta

un poco antes de llegar a la temperatura de transición, que es donde empieza a disminuir la PTE. Un comportamiento característico de la PTE es un cambio en la pendiente, de

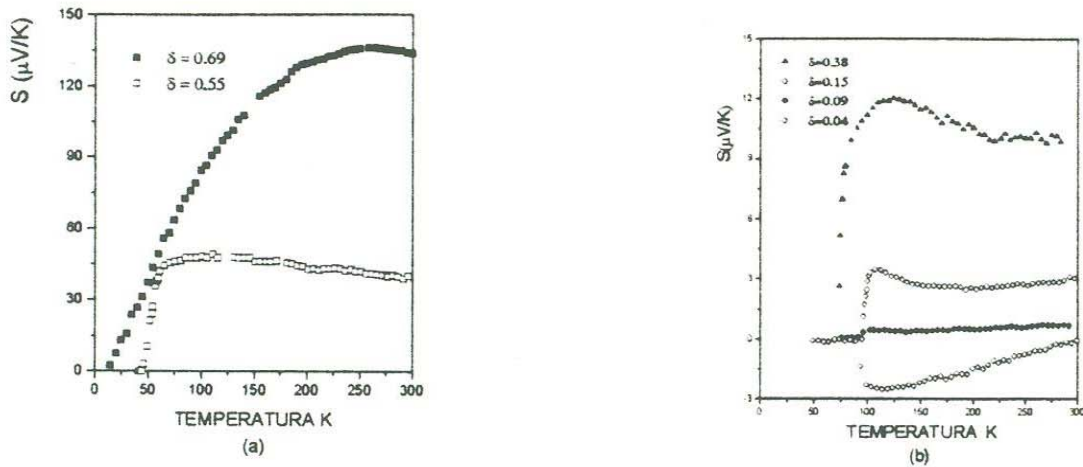


Figura 4.7. Gráfica de potencia termoeléctrica contra temperatura para diversos contenidos de oxígeno, δ . (a) muestras más resistivas, (b) muestras menos resistivas

negativa, para la muestra con más baja oxigenación, a positiva para muestras con alta oxigenación. También se observa que, en la medida en que las muestras tienen una mayor oxigenación, la trayectoria de la PTE es más lineal para casi todo el intervalo de temperatura, donde la PTE es proporcional a T , de lo cual se infiere que la PTE tiene un comportamiento más metálico a mayor oxigenación observándose que la sección lineal tipo metálica es más larga para $\rho \sim 0.04$. La remoción de oxígeno produce dos tipos de cambios en la $S(T)$: 1) Disminuye la temperatura a la cual la PTE se anula, es decir la T_c de la PTE es menor, 2) Aumenta el valor de la PTE y cambia la pendiente de positiva a negativa, abandonando el comportamiento metálico. Sabemos que la sustitución de oxígeno produce cambios en los parámetros de red, por lo que una posible explicación al cambio en la linealidad de la PTE puede ser atribuida a los cambios en la red producidos por el oxígeno.

Un hecho importante de destacar en el comportamiento de la S contra δ , es que para la $\delta = 0.04$, la mayor concentración de oxígeno alcanzada por nosotros, la caída de la potencia termoeléctrica a cero se retrasa, es decir S se anula a una T_c menor a la marcada

por la caída de la resistividad para la misma muestra. La T_C de ésta última es de 91.2 K, mientras

que la T_C de la S($\delta = 0.04$) es de 88.7 °K, siendo corroborado varias veces este dato. Este comportamiento de la S podría indicar que la muestra está sobre-oxigenada y que no se están creando más agujeros en los planos de Cu-O, sino que hay una competencia en el transporte de carga mediante electrones provenientes de las cadenas, lo cual se manifestaría en la potencia termoeléctrica, y no en la resistencia eléctrica, por tener aquella una dependencia más compleja con la densidad electrónica que la resistividad. Esta sensibilidad de la S la hace una herramienta poderosa para estudiar el comportamiento microscópico de los mecanismos que intervienen en los estados normal y superconductor

de los cupratos R123.

Finalmente, los valores obtenidos para S son considerablemente menores que los obtenidos para la referencia obligada de la familia de cupratos, el Y123. Por lo demás, las curvas de $S(T, \delta)$ tienen un comportamiento similar a las del Y. Es importante destacar que los valores obtenidos para las S son absolutos, referidos a la S de Au de alta pureza, por lo que los valores obtenidos tienen un alto grado de confiabilidad y reproducibilidad.

4.2.5 Conductividad térmica

La conductividad térmica tiene dos componentes, la contribución fonónica, κ_f , y la contribución electrónica, κ_e , por lo que la conductividad térmica total puede expresarse de la siguiente forma:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f \quad (4.1)$$

En la mayoría de los metales, la contribución térmica es dominada por los portadores de carga, que son mayoritarios y tienen grandes densidades en la mayoría de los metales.

La componente electrónica en el estado normal puede estimarse, suponiendo que la ley de Wiedemann-Franz tiene validez en los materiales superconductores, a partir de la relación:

$$L_0 = \frac{\kappa_e \rho}{T}, \quad (4.2)$$

donde $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ es el número de Lorentz, ρ es la resistividad eléctrica, tomada de las curvas obtenidas experimentalmente, y T es a temperatura a la cual se realiza el cálculo. Si los portadores de carga tienen una dispersión elástica mayoritaria, entonces, puede suponerse que

$$\kappa_e \rho = L_0 T, \quad (4.3)$$

Si hubiera una contribución significativa de la dispersión inelástica de los portadores entonces, el número efectivo de Lorentz es siempre menor que L_0 . Así se obtiene un límite superior para la conductividad térmica de los portadores de carga, en el que usamos nuestros valores obtenidos para la resistividad eléctrica, lo cual da como resultado un valor de $\kappa < 1.5 \times 10^{-2} \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Considerablemente menor, en dos órdenes de magnitud, al valor de la conductividad térmica medida a temperatura ambiente. La implicación de esta observación es que en las muestras de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ casi todo el calor es transportado por vibraciones de la red. Este resultado es similar, dentro del orden de magnitud, a los reportados para el Y123. Por otro lado, intuitivamente, uno esperaría que el cambio al estado superconductor afectara al mecanismo de conducción de calor en tres formas: Primero, aquellos electrones que son condensados en pares de Cooper no pueden llevar entropía y por lo tanto no transportan calor. Por lo que se espera un decaimiento en el transporte de calor por estos. Este efecto debe ser difícil de ver debido a que la contribución a κ por κ_e es muy pequeña. En segundo lugar, si la conductividad térmica se debe casi exclusivamente a la red y esta ya prácticamente no tiene colisiones con los electrones, debería de aumentar el arrastre de calor por fonones por debajo de T_c , lo cual se observa en las curvas de κ contra T . Finalmente debe esperarse que las impurezas y defectos, los cuales magnifican su efecto de interacción a muy bajas

temperaturas, provoquen una disminución en la conductividad térmica. Lo anterior explicaría el comportamiento de la conductividad térmica contra temperatura en la región después de alcanzado el máximo observado en las curvas mencionadas. Las variaciones de $\kappa(\delta)$ son debidas a cambios en las contribuciones de la parte electrónica, κ_e , como en las de la red, κ_f . Es incuestionable que los cambios en κ_f son responsables del comportamiento en régimen de material aislante, $\delta \geq 0.69$, donde κ_e es despreciable. Es importante destacar que la conductividad térmica, $\kappa(\delta)$, a diferencia de la potencia termoeléctrica o la resistividad, no tiene un comportamiento de variación monótona con el contenido de oxígeno. De la figura 4.8 puede observarse que la muestra con mayor contenido de oxígeno, por ejemplo, no es la de mayor conductividad térmica, una muestra con menor contenido de oxígeno alcanza valores mayores que esta, y, a su vez, otras muestras de aún menor contenido de oxígeno tienen valores mas bajos, etc., lo que provoca la generación de curvas de $\kappa(\delta, T)$ intercaladas. Este comportamiento resulta muy interesante y una explicación aceptable podría darse en el contexto de que la conductividad térmica no solo depende de la temperatura y el contenido de oxígeno, a través de los fenómenos de transporte de calor por los portadores de carga y de

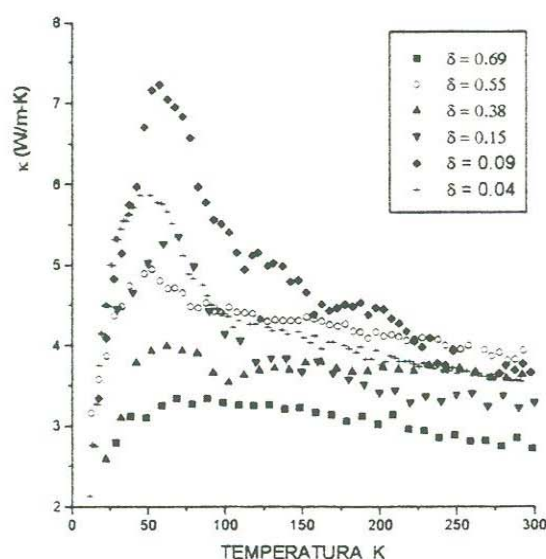


Figura 4.8. Curvas de conductividad térmica contra temperatura para diversos contenidos de oxígeno en muestras de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

los fonones y sus respectivas interacciones entre ellos, sino aparentemente también podría depender del ordenamiento del oxígeno en la red.

4.2.6 Posibles fuentes de error

En este fragmento se discuten aquellos elementos del arreglo experimental que pueden contribuir a la desviación del evento experimental ideal. Algunas de las desviaciones introducidas se pueden disminuir haciendo una evaluación apropiada del arreglo experimental y realizando los cambios y adecuaciones necesarios para que ello ocurra. Otras desviaciones pueden conocerse mediante el cálculo o medición de las posibles fuentes de error y su contribución a la desviación total del evento experimental ideal. Las posibles fuentes de error consideradas por lo general son:

- a) La geometría de la muestra.
- b) La influencia de la resistencia térmica en los contactos térmicos de la muestra con otros materiales.
- c) Las salidas o entradas de calor a la muestra, distintas al calor proporcionado en forma controlada para realizar el experimento, debidas a fenómenos de radiación, convección y conducción de calor.

4.2.7 Resultados de la estimación de errores

El error introducido debido a la geometría de la muestra: dimensiones y distancia entre los termopares, no se estimó por considerarlo de menor importancia que los otros. El error especificado para los termopares es hasta del 2 % a bajas temperaturas, suponiendo un buen contacto térmico. Los contactos térmicos entre las muestras y el estándar y entre ambos y sus alrededores, se minimizaron utilizando pintura de plata con alta conductividad térmica comparada con la de los materiales involucrados. Para conocer el efecto de estos contactos térmicos en los resultados se realizó un experimento que se describe posteriormente.

El mayor énfasis en la estimación de errores se hizo en los eventos planteados en el inciso c). De los valores calculados para las salidas o entradas de calor en la muestra, Tabla 3.4, debidas a fenómenos de radiación, difusión y convección, se observa que: 1) la colocación del blindaje de radiación con una diferencia de temperatura de 0.8 °K, entre este y la muestra, contribuyó a que disminuyeran en forma considerable las pérdidas y

ganancias de calor por radiación, en un nivel tal, que sin el blindaje resultaban considerables comparadas con la cantidad de calor viajando por la muestra, proveniente de la resistencia calentadora. En la misma tabla se observa también que para vacíos menores que 10^{-3} Torr, el error debido al arrastre de calor por convección del aire es despreciable comparado con el error que se introduce por el escape de calor por conducción de calor a través de los contactos de los termopares.

Los errores estimados no fueron introducidos en los resultados, porque de todas formas estos caen dentro del error especificado en la determinación de la κ para el patrón de referencia.

La influencia de la resistencia térmica en los contactos térmicos de la muestra se consideró despreciable porque se usó una película muy delgada de pintura de plata, la cual tiene una conductividad térmica considerablemente mayor que la de la muestra y el acero austenítico, por lo que, después de hacer pruebas de calibración del efecto de la pintura de plata al medir la conductividad térmica de dos barras de acero austenítico, pegadas a temperatura ambiente con pintura de plata, y compararla con la conductividad térmica de una sola barra, medida en las mismas condiciones, se encontró que ambos resultados caen dentro del error experimental, no mostrándose ninguna diferencia apreciable después de repetir la medición varias veces en cada caso.

Como una forma de disminuir aún más la radiación térmica a un mínimo se recomienda, para futuros experimentos, calentar por un extremo el blindaje de radiación, con una resistencia de alambre de nicromel, por ejemplo, calculada para generar una temperatura similar a la de la muestra en el extremo caliente, creándose una diferencia de temperatura aproximadamente igual a la del arreglo muestra-referencia, lo anterior siguiendo los lineamientos dados al respecto en la publicación de Mesirov.

Capítulo 5

Conclusiones

Se realizaron experimentos para determinar la resistividad eléctrica, la temperatura crítica, los parámetros de red, la potencia termoeléctrica y la conductividad térmica en muestras con diversos contenidos de oxígeno, desde temperatura ambiente hasta 12 °K, en compuestos policristalinos superconductores de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Se concluye que el oxígeno metaestable tiene una fuerte influencia en los parámetros de transporte de calor y carga objeto de este estudio, $\rho(T, \delta)$, $S(T, \delta)$ y $\kappa(T, \delta)$, lo cual ha permitido obtener información que valiosa que puede ser utilizada para un posterior análisis teórico complementario del estudio experimental. También se encontró, según lo esperado, que la concentración de oxígeno metaestable en las muestras estudiadas tiene una fuerte influencia en los parámetros de la celda unitaria.

Se observó que la influencia del contenido de oxígeno en la resistencia contra temperatura se manifiesta en la temperatura crítica, T_c , la cual resulta más alta para muestras altamente oxigenadas, y se anula para las muestras menos oxigenadas. También se puede ver de estos resultados la influencia que tiene el oxígeno en la resistividad de las muestras, mostrándose más resistivas hasta llegar a ser un aislante, las menos oxigenadas, y menos resistivas con un comportamiento tipo metálico, las mas oxigenadas. Siendo éstas últimas las que presentan una temperatura crítica más alta.

Los parámetros de red y la temperatura crítica, en su relación contra δ , tienen el comportamiento esperado, tanto cualitativamente como cuantitativamente. Para obtener una mayor precisión en los valores obtenidos para los parámetros de red, sería conveniente aumentar los tiempos en las corridas de los rayos X, o realizar estudios con difracción de neutrones, y aumentar el número de especímenes bajo estudio para cubrir una gama más amplia de valores en δ .

La potencia termoeléctrica, por su lado, muestra la misma forma cualitativa que los demás miembros de la familia R123, pero cuantitativamente es considerablemente menor que la $S(T, \rho)$ del Y123, por ejemplo. Este parámetro de transporte de calor y carga,

junto con los demás parámetros de transporte de calor, si se logra interpretar correctamente, puede aportar información valiosa sobre los mecanismos de interacción microscópica que intervienen como función de la temperatura y la concentración de oxígeno.

En lo que a la conducción de calor se refiere, se concluye que virtualmente todo el calor es conducido vía fonones y que el comportamiento de la conductividad térmica, casi independiente de la temperatura por arriba de T_c , y el crecimiento de la misma por debajo de T_c indica una fuerte dependencia de la conducción de calor en el arrastre fonónico del mismo a bajas temperaturas, combinado con una creciente participación de las impurezas e irregularidades a muy bajas temperaturas.

Tanto la resistividad térmica como la potencia termoeléctrica y la conductividad térmica, fueron referidas a un patrón calibrado: resistencia con una precisión de $\pm 1\%$, alambre de oro puro con una potencia termoeléctrica con errores de $\pm 1\%$ por debajo de 100°K y de $\pm 2\%$ por arriba de 100°K , y la conductividad térmica referida a un material patrón de acero austenítico E308L-16 con precisión de $\pm 5\%$, respectivamente, por lo que los resultados cualitativos y cuantitativos obtenidos son confiables dentro del error experimental, tomando en cuenta que se hicieron las correcciones necesarias para compensar por aportaciones o escapes de calor no deseados.

Referencias

- Almasan, C, and M.B. Maple, 1991, in *Chemistry of High Temperature Superconductors*, edited by C.N. R. Rao (World Scientific, Singapore)
- Allen, P.B. 1989; Z. Fizek and A. Migliori *Normal State Transport Elastic Properties of High T_c Materials and Related Compounds. Physical Properties of HTSC*, pag. 257; 1989
- APD Cryogenics Inc. a) *Thermal Conductivity of Gases at Low Temperatures*, 1992; b) *Basics of Cryopumping Manual*.
- Appelmann, E. H., L.R. Morss, A.M. Kini, A. Umezawa, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, *Inorg. Chem.* 26, (1987) L1231
- Asano, H, 1987, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1410 (1987).
- Ashcroft, N., And N. D. Mermin, 1976. *Solid State Physics*, p. 557, ed. Saunders Philadelphia.
- Bacon G.F., *Neutron Diffraction*, 2nd ed, Oxford University Press, 1962
- Bardeen J. L 1961, J. R. Schrieffer, *Recent Developments in Superconductivity*, 1961, ed. North-Holland.
- Bardeen J. L 1957, N. Cooper, J.R. Schrieffer; *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957)
- Barnard, R.D.: *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor and Francis Ltd., 1972).
- Bednorz J.G., K.A. Muller: *Z. Physik* B64, 189 (1986)
- Beyers, R.(a) And B.T. Ahn, p. 57, *Proceedings of the XII Winter on Low Temperature Physics, Vista Hermosa Morelos, México, 13-16 January 1991*; J. L. Heiras, L.E. Sansores, A.A. Valladares Edit. World Scientific.
- Beyers R. (b), E.M. Engler, P.M. Grant, S.S.P. Parkin, G. Lim, M.L. Ramirez, K.P. Roche, J.E. Vázquez, V. Y. Lee, and R.D. Jacowitz, *Effects of oxygen stoichiometry and oxygen ordering on superconductivity in R123*; p 40; *Proceedings of the XII Winter on Low Temperature Physics, Vista Hermosa Morelos, México, 10-15 January 1988*; Edit. World Scientific.
- Bourdillon A. and N. X. Tan Bourdillon: *High Temperature Superconductors. Processing and Science*, Department of Materials Science and Engineering, State University of New York, Academic, Press, Inc. 1994;
- Burns, G. 1992, *High-Temperature Superconductivity*. Academic Press New York.
- b) R. Beyers and B.T. Ahn, *Thermodynamic Considerations in the Y-Ba-Cu-O System; Proceedings of the XII Winter Meeting on Low Temperature Physics, Progress in High Temperature Superconductivity, Vol. 31, January 1991, World Scientific Series.*
- Cava R. J. 1987, *Nature* 329, 423 (1987); *Phys. Rev. B.* 36, 5719 (1987); *Physica C* 165, 419 (1990)
- Cava R. J. 1988, B. Batlogg, J.J. Krajewsky, R. Farrow, L.W. Rupp, Jr. A.E. White, K. Short, W.F. Peck, T. Kometani: *Nature* 332, 814 (1988)
- Cava, R.J 1988^a; B. Batlogg, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R.M. Fleming, K. Rave, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.B. Van Dover, P.K. Gallagher, S.H. Glarum, S. Nakahara, R.C. Farrow, J.J. Krajewski, S.M. Zahurak, J.V. Waszczak, J. H. Marshall, P. M. Marsh, L.W. Rupp, W.F. Peck, and E.A. Rietman: *Physica C* 153-155, 560, 1988.
- Cooley, J. C., W.L. Hults, E.J. Petersen, and J. L. Smith; *International Journal of Modern Physics B, Vol. 12, numbers 29, 30, 31, December 20 1998*, p. 3254
- Cooper L.N.: *Phys. Rev.* 104, 1189, 1956
- Chaikin P.M., J.F. Kwak, *Rev. Sci. Instrum.* 46, 218 (1975);
- A.P. Goncalvez, I. Santos, E.B. López, R.T. Enríques, M. Almeida, and M. O. Figueiredo. *Phys. Rev. B* 37, 7476 (1988)
- Chen, W.M. C.C. Lam, J.P. Geng, L.Y. Li, K.C. Hung, X. Jin, *Physica C.* (1996), 155-158
- Chevrel, 1971 R. M. Sergent and J. Prigent, *J. Solid State Chem.* 3, 515(1971); R. Chevrel, M. Sergent, in *Superconductivity in Ternary Compounds I*

- Chevrel, 1986 R. M. Hirrien and M. Sergent, *Polyhedron* 5, 87 (1986); R. Chevrel, M. Sergent and J. Prigent, *Solid State Chem.* 3, 515 (1971)
- Chu, C.W.; Ph. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 405.
- Dagotto, Elvio *Correlated electrons in high temperature superconductors*, Review *Of Modern Physics*, Volume 66, Number 3, July 1994, y referencias 17, 18, 24,25
- Dey, T.K.: *Journal of Superconductivity*, Vol. 11, No. 3,1998; b) Uher C., *J. Superconductivity* 3, 337, 1990; c) Uher C. And Kaiser A. B., *Phys. Rev.* B36, 5680
- Escudero, R. *High Temperature Superconductors*, *Proceedings of the IX Winter Meeting on Low Temperature Physics*, pp 54-60, Vista Hermosa Morelos México, 1988.
- Firth, I.M., *Superconductivity*, Edit Mills and Boon Limited, 1972, London G.B.
- Fischer O., *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity* , pag 96, 1990, J. G. Bednorz and K. A. Muller, Eds., Springer Verlag .
- Frohlich H.: *Phys. Rev.* 79, 845 (1950); b) Oracio Navarro Chávez, *Introducción a la Superconductividad*, Escuela de Ciencias Fisico-Matemáticas UAS-Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 1997.
- Galasso, Francis S., *Perovskites and High Tc Superconductors*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1990 caps. 2 y 12.
- b) A. P. Balachandran, E. Ercolessi, G. Morandi and A. M. Srivastava, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 38, World Scientific, Singapore 1990.
- c) C. Herring, in *Magnetism*, Vol. IV, eds. G.T. Rado and H. Suhl, Academic Press, N. Y., 1966; J Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* A281 (1964) 401H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* 58, 133, 326 (1946)
- d) J. E. Hirsch, *Phys. Rev.* B31, (1985) 4403
- Geballe T. H. and J. C. Hulm, *Science* 239 (1988) 367; C.Y, Huang, *Int. J. Mod. Phys.* B2 (1988) 355
- Ginsberg, Donald M. Ed., *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*. 1989, Ed. World Scientific, New Jersey. Pag 288.
- Ginsburg V. L.1950 and L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950);
- b) Tesis A.B. Barrera Roldán, Facultad de Ciencias, UNAM, 1981.
- Ginsburg V.L. 1955, L. D. Landau: *JETP URSS* 20, 1064, (1950); V. L. Ginsburg: *Nuovo Cimento* 2, 1234 (1955)
- Goodenough, J.B., and A. Manthiram, *Proceedings of the XII Winter on Low Temperature Physics*, Vista Hermosa Morelos, México, 10-15 January 1988; Edit. World Scientific, p. 18.
- Gor'kov, L. P. *Zh. Eksperiment. I Teor. Fiz.* 36, 1918 (1959); *Soviet Phys.- JETP* 9, 1364 (1959)
- Hults W. L., J. C. Cooley, E. J. Petersen, J. L. Smith, H.A. Blackstead, J.D. Dow; *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 12, numbers 29, 30, 31, December 20 1998, pp 3278.
- Hust, J.G., *Materials at Low Temperatures*, 192, p. 135, 154, Springer Verlag New York
- Ibach Harald, Hans Luth: *Solid State Physics*, Springer-Verlag, 1993
- ICDD 1996. Asano, H.; *J. Appl. Phys.* 26, L1410 (1987)
- ICDD, 1991; Wong-Ng, *Adv. Ceram. Mater.*, 2 565 (1987).
- Incropera, F.P., and D.P. DeWitt, *Fundamentals of Heat Transfer* (Wiley New York, 1981)
- JCPDS, 1996 International Centre for Diffraction Data, *Dana System of Mineralogy*, 4th Ed. II. 4. Swanson Fuyal, *Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ.*, 539, II. 41 (1953)
- Johnston, D. C. J. P. Stokes, D. P. Goshorn, and J. T. Lewandowski; *Phys. Rev. B*, 36, N° 7, 1 Sep. 1987
- Jones, R.1987; M.F. Ashby, A. M. Cambell, P. Edwards, M R. Harrison, A. H. Hibbs, A. D. Hibbs, D.A. Jefferson, A. Kirkland, T. Thanyasiri, and E. Sinn: *Chem. of High Temp. Supercond.*, ACS Symp. Series 351, 313 (1987)
- Jorgensen, J. D. 1991, *Phys. Today* 44, 34, June
- b) Jorgensen, J. D., B. Dabrowski, Shiyou Pei, D. G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J. E.

- Schirver, E. L. Venturini, and D. S. Ginley, 1988, *Phys. Rev. B* 38, 11337.
- Jorgensen, J.D. 1987, M.A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hittermann, J. D. Grace, and Ivan K. Schuller, C.U. Segre, K. Shang, and M. S. Kleefish; *Phys. Rev. B*, Vol. 36, No 7, 1 Sept. 1987.
- Karawacki, Ernest 1992 and Bashir M. Suleiman, *Rev. Sci. Instrum.* 63(10) October 1992, pp 4394
- Krylov, K. R. A. I. Ponomarev, I.M. Tsidilkovskiy, V. I. Tsidilkovskiy, G.V. Basuev, V. L. Kozhevnikov and S.M. Cheshnitski: *Physics Letters A*, Vol. 131, Number 3, 15 August 1988.
- LaGraff, J.R. 1991, P.D. Han, and D.A. Payne, *Phys. Rev. B*, Vol. 43, Number 1, 1 Jan. 1991.
- London F., H. London: *Z. Physik* 96, 359 (1935)
- López-Morales M.E., D. Rios-Jara, J. Tagueña, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezinge, V.Y. Lee, E. M. Engler and P. M. Grant: *Phys. Rev. B*, No. 10, 41 (1990), pp 6655.
- Lynn, Jeffrey W, ed., *High Temperature Superconductivity*, p. 4, Springer Verlag, 1990
- Matthias B.T., M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper and H. E. Barz, *Science* 175, 1465 (1972)
- Meissner W., R. Ochsenfeld; *Naturwissenschaften* 21, 787 (1933)
- Merisov B. A., Khadzhai G. Ya, Obolenskii M A. And Gavrenko O. A., *Sov. J. Superconduct.: Phys. Chem. Eng.* 2, 19, 1989
- Morelli, D. T. J. Heremans, and D. E. Swets; *Physical Review B*, Vol. 36, No 7, 1 Sep. 1987
- Mott, N. F. *Adv. Math. Phys.* 3 (1952) 76. B), N. F. Mott and H. Jones. *The Theory of The Properties of Metals and Alloys*, (Dover, New York 1987), p. 305.
- Mukarami, M. N. Sakai, T. Higuchi, and S.I. Yoo; *Supercond. Sci. Tech.* 9 (1996) 1015-1032
- Nazzal, A.L., Y. Lee, E.M. Engler, R.D. Jacowitz, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Physica C*, 153, (1988).
- Omega Engineering Inc., *Temperature Handbook* 28, Z-122 (1992)
- Onnes H.K.: *Akad. Van Wetenschappen (Amsterdam)* 14, 113, 818 (1911)
- Ott H. R. et al, *Phys. Rev. Lett.* 52, 1915,1994.
- Ott H. R., *Phys. Rev.*, 52, 1551, 1992
- Ott, H. R., *Phys. Rev. Lett.* 150, 1595,1993
- Pearson, W.B. *Can. J. Phys.* 38 (1960) 1048
- Phillips, N.E.: *Phys. Rev.* 114, 676 (1959)
- Pollock, Daniel D.: *Thermoelectricity*, pag. 249, ASTM Special Technical Publication, 852, 1985.
- Poole, Charles P. Jr.; Timir Datta, and Horacio A. Farach, *Cooper Oxide Superconductors*, 1988, p. 211, John Wiley and Sons, Inc.
- Putilin, S.N., E.V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio, 1993, *Nature* 362, 226
b) Schilling, A. M. Cantoni, J. D. Guo, and H.R. Ott, 1993, *Nature*, 363, 56
- Ravindran T.R., V.Sankaranarayanan and Srinivasan; *Pramana-J.Phys.* Vol. 39, No. 2, August 1992, p 109-116
- Rose-Innes A.C. and E.H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Elsevier Science Inc., N.Y., 1994.
- Roth, A., *Vacuum Technology* (North Holland, Amsterdam, 1976)
- Schaudy, G., Pag. 113, *Electronic Properties of High Tc Superconductors*, Proceedings of the International Winter School, Kirchberg, Tyrol, March 7-14, 1992. Springer Verlag, N.Y.
- Skoog, D.A. and D.M. West, *Fundamentals of Analytic Chemistry*, Ed. Holt, Reinhart and W. Inc., New York, 1969, p. 462
- Sunshine , S.A. *Phys. Rev. B*, 893 (1988); B. Batlogg,, *Physica C* 153-155, 1062, (1988)
- Tajima, S., S.Uchida, A Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, A. Katsui: *Phys. Rev. B* 32, 6302, (1985).
- Takagi H., S. Uchida, S. Tajima, S. Kitazawa, S. Tanaka: *Proc. Intl. Conf. On Physics of*

Semiconductors, Stockholm, Sweden (1986).

Takagi, H. S. Uchida, Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* 62, 1197 (1987).

Tarascon J.M., F, J, Disalvo D. W. Murphy, G. Hull, *Phys. Rev.* B29, 172 (1984)

Tewordt and Wolkhausen, *Solid State Commun.* 70, 839, 1989

Timkham Michael, *Introduction to Superconductivity,* McGraw-Hill Inc, 1975.

Tokura Y., H. Takagi, S. Uchida: *Nature* 338, 240, (1989); **H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura:** *Phys. Rev. Lett.* 62, 1997, (1987)

Torardi, C. C., *Science* 240. 631, (1988), *TlBaCuO*.

Uchida, S. T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, 1991, *Phys. Rev. B.* 43, 7942

Vanderah., Terrell A. 1992, *Chemistry of Superconductor Materials,* Noyes Publications, Park Ridge N. Jersey, U.S.A.,

Verebeleyi, D. T; *Rev. Sci. Instrum.* 68 (6), June 1997

Wong-Ng, W.; *Adv. Ceram. Mater.* 2 565 (1987).

Wu M. K., J. R. Ashburn, C. J. Tomg, P.H. Hor. R.L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, 1987, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908.

Yang, K. N. Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R.R. Hake, B. W. Lee, J.J. Neumeier, M.S. Torikachvili, H. Zhou, M.B. Maple, and R:R: Hake, *Solid State Commun.* 63, 515, (1987);

b) **P.H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J. Bevhtold, K. Forster, and C. W. Chu,** *Phys. Rev. Lett.* 58, 1891 (1987)

c) **M. B. Maple, K.N. Yang, M.S. Torikachvili, J.M. Ferreira, J.J. Neumenier, H. Zhou, Y. Dalichaouch, and B. W. Lee,** *Solid State Commun.* 63, 635, (1987)

Zou, Z., J. Ye, K. Oka and Y Nishihara; *International Journal of Modern Physics B, Vol. 12, numbers 29, 30, 31, December 20 1998, p. 3242.*