

48  
24



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES  
Y DE TRANSPORTE EN LAS SOLUCIONES SOLIDAS**

Pr Ln Ba Cu O  
X 1-X 2 3 7-8

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**Q U I M I C O**

**P r e s e n t a :**

**David Enrique Ruiz Trejo**

México, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Estudio de las propiedades estructurales y de transporte  
eléctrico de las soluciones sólidas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   
(Ln = Y, Er, Ho, Sm y Gd)

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	6
<b>INTRODUCCION</b>	7
<b>CAPITULO 1</b>	
<b>Antecedentes</b>	
1. Superconductividad	11
1.1 Definiciones	11
1.2 Materiales superconductores	15
2. Síntesis de óxidos complejos : Superconductores cerámicos	20
2.1 Reacciones en estado sólido. Aspectos cinéticos.	21
2.2 Preparación de superconductores cerámicos	22
2.2.1 Reacción en estado sólido	22
2.2.2 Técnicas por vía química	23
3. Propiedades eléctricas de los sólidos	24
3.1 Propiedades eléctricas: conductividad	24
3.2 Estructura electrónica de sólidos. Teoría de bandas.	26
3.3 Enlace químico en superconductores cerámicos	31
3.4 Transiciones metal-no metal	32

## CAPITULO 2

### El dilema del $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

1. El sistema $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	33
2. La solución sólida $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	36
3. Las soluciones sólidas $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Interés de su estudio	38

## CAPITULO 3

### Procedimiento experimental

1. Síntesis. Pirólisis de citratos metálicos	39
2. Determinación de parámetros estructurales	41
3. Medición de resistencia eléctrica	42

## CAPITULO 4

### Resultados experimentales

1. Síntesis	45
2. Propiedades estructurales	47
2.1 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	51
2.2 $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	54
2.3 $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	54
2.4 $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	57
2.5 $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	57
3. Propiedades de transporte eléctrico	61
3.1 Resistencia eléctrica	61
3.2 Estado superconductor y temperatura crítica	70
3.2.1 Determinación de la concentración crítica	76
3.2.2 Tendencias de $X_c$ en función del lantánido	77

**CAPITULO 5**

**Conclusiones y perspectivas**

<b>5.1 Conclusiones</b>	<b>81</b>
<b>5.2 Algunas perspectivas</b>	<b>83</b>

**BIBLIOGRAFIA** **85**

<b>Notas</b>	<b>88</b>
--------------	-----------

<b>Apéndice</b>	<b>89</b>
-----------------	-----------

<b>Agradecimientos finales</b>	<b>94</b>
--------------------------------	-----------

Este trabajo fue realizado en su totalidad en el Departamento de Estado Sólido y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Agradezco al Dr. Roberto Escudero las facilidades otorgadas para la realización de parte de este trabajo en su laboratorio y al M. en C. Francisco Morales la desinteresada ayuda que me brindo.

Debo reconocer la cuidadosa lectura de este trabajo y las aportaciones al mismo a la Dra. Carmen Varea y a los doctores Andoni Garritz, Alejandro Pisanty y Emilio Orgaz.

Agradezco al Dr Emilio Orgaz la idea, la atinada dirección de esta tesis y todo el respaldo recibido durante la realización de este trabajo.

Este trabajo fue presentado parcialmente en el IV Simposio Nacional de Estado Sólido.

## INTRODUCCION

El estudio de la superconductividad de alta temperatura crítica representa un reto formidable para diversas disciplinas científicas. Particularmente para la Química, entran en juego la síntesis de óxidos complejos, la caracterización cristalográfica, la determinación de los diagramas de fases, así como la relación estructura-propiedad y las consecuencias de la periodicidad química. El trabajo que presentamos aquí contiene varios de los elementos que configuran el estudio de la Química de los Sólidos.

Los óxidos complejos de estructura perovskita laminar en los que se presentan frecuentemente transiciones metal-no metal son parte de un área de investigación que ya tiene una larga tradición. En 1986 George Bednorz y Alex K. Müller (1) descubrieron que algunos de los compuestos cerámicos de fórmula  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  presentan una transición al estado superconductor. Para valores de  $x = 0.15$  este material presenta esta transición a 40 K.

El descubrimiento de Bednorz y Müller, merecedor del premio Nobel de Física, fue seguido por nuevos resultados. Mau-Kwen Wu y Paul Chu (2) encontraron otro material,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , que presenta este fenómeno a partir de 91K. En poco tiempo Hiroshi Maeda (3) y paralelamente Allen Herman (4), descubrieron dos familias más de compuestos cerámicos con temperaturas de transición ( $T_c$ ) del orden de 110 y 125K respectivamente.

Durante los años que precedieron a estas observaciones, parecía ser que materiales con temperaturas de transición superconductoras superiores a 25K serían difíciles de obtener. Ya

desde la década de los 60 se había ido desarrollando una tecnología superconductoras basada en el uso de materiales (compuestos intermetálicos) que deben ser enfriados a la temperatura del helio líquido (4K), hecho que restringió fuertemente la viabilidad económica de muchas aplicaciones.

En contraste, algunos de los nuevos materiales descubiertos desde 1987, enfriados a la temperatura de nitrógeno líquido (77K), permiten aprovechar el fenómeno de la superconductividad a un costo menor. Una tecnología menos sofisticada y la reducción en el consumo de un tipo de líquido criogénico más económico son elementos que favorecerían una tecnología superconductoras a nitrógeno líquido.

Estos argumentos de "costos" dieron lugar a una gran excitación en torno del impacto que a corto y mediano plazo tendría una tecnología superconductoras a nitrógeno líquido. Hoy día, la euforia desatada hace cinco años ha dejado el lugar a posiciones más realistas fundadas en un mejor conocimiento de estos materiales y de los problemas que presentan para ser utilizados.

Sin embargo, aún resta mucho por hacer en el estudio de la superconductividad. La presente tesis es un esfuerzo en la dirección de establecer resultados experimentales confiables de un sistema en particular:  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A continuación presentaremos cuál es el interés de estudiar esta familia de soluciones sólidas.

Empecemos por citar que, entre los superconductores de estructura tipo 123,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , al ser el primero que fue sintetizado, es el más conocido. De hecho, la familia  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  presenta superconductividad a temperaturas de alrededor de 90 K. Tres excepciones existen, cuando  $\text{Ln} = \text{Ce}$ ,  $\text{Tb}$  o  $\text{Pr}$ . Con Cerio y Terbio no se forma la estructura deseada mientras que si bien con



Praseodimio sí se forma, ésta no es ni de comportamiento metálico ni superconductor.

Si  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , siendo isoestructural a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  existe, ¿por qué no presenta propiedades electrónicas análogas al resto de la serie?

Esta pregunta ha sido motivo de una amplia investigación a propósito del papel que juega el átomo de Praseodimio en la estructura y de qué manera modifica las propiedades electrónicas de los planos de Cu-O, responsables de la conducción metálica en estos compuestos.

En la búsqueda de respuestas a esta interrogante, las soluciones sólidas  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  han sido muy estudiadas. Hemos deseado contribuir al esclarecimiento de este problema realizando estudios de ocurrencia y supresión de la superconductividad en las soluciones sólidas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}$  y  $\text{Gd}$ ). Para este fin, hemos tenido particular cuidado en la síntesis y caracterización para lograr así resultados reproducibles y tratar de establecer correlaciones de base entre la supresión de la superconductividad y las propiedades estructurales de la solución sólida así como con las características de la tierra rara Ln.

Nuestros resultados experimentales mostraron exitosamente una dependencia clara entre la concentración crítica  $x_c$  del Ln en  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (a la cual la  $T_c$  para ocurrencia de superconductividad es nula) y las propiedades cristalográficas del material.

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera: en el capítulo I presentamos brevemente los diversos elementos necesarios para comprender el estudio. Describimos las características generales de la superconductividad. También describimos los aspectos cinéticos de la síntesis de

superconductores cerámicos. Estudiamos brevemente el enlace químico en estos compuestos.

En el capítulo 2 presentamos una revisión de la información acerca del  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y de la solución sólida  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Evidenciamos aquí los elementos que nos llevaron a realizar la presente investigación además del interés que produce estudiar los sistemas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y lo que podemos obtener.

El capítulo 3 desarrolla ampliamente el procedimiento experimental utilizado. Destaca aquí el proceso de síntesis: la pirólisis de citratos metálicos. Describimos la técnica de medición de resistencia eléctrica y la caracterización estructural por difracción de rayos X.

En el capítulo 4 presentamos los resultados obtenidos. Describimos la optimización de la síntesis. Analizamos las propiedades estructurales y de transporte eléctrico, así como los valores de temperatura crítica para cada una de las soluciones sólidas. Discutimos sencillamente la influencia del Ln empleado en las propiedades del material. Hacemos una serie de correlaciones con las características de los Ln.

Finalmente, en el capítulo 5 presentamos las conclusiones a que condujo este trabajo, así como las perspectivas del mismo.

## CAPITULO 1

### ANTECEDENTES

En este capítulo describiremos las características generales de la superconductividad y de los superconductores cerámicos de alta temperatura crítica.

Discutiremos cualitativamente algunos aspectos de la cinética de las reacciones en estado sólido.

Enseguida describiremos algunos de los métodos de síntesis de cerámicas superconductoras haciendo hincapié en las técnicas por vía química (una de las cuales será utilizada). Asimismo haremos un análisis de algunas propiedades eléctricas y electrónicas de los sólidos. A partir de la teoría del orbital molecular interpretaremos la conductividad eléctrica de los materiales.

#### 1.- Superconductividad\*

##### 1.1 Definiciones

La superconductividad es un estado que presentan algunos materiales a temperaturas inferiores a una temperatura denominada crítica ( $T_c$ ). Este estado se caracteriza por un diamagnetismo perfecto. Es decir, un campo magnético es incapaz de penetrar el material a excepción de una cierta distancia medida desde la superficie de la muestra denominada longitud de penetración de London ( $\lambda_L$ ). La expulsión de campo magnético de una muestra que entra al estado superconductor es conocida como efecto Meissner-Oschenfeld, y la cantidad  $\lambda_L$  es representativa del material en cuestión.

Como consecuencia de la expulsión del campo magnético, el material desarrolla un estado electricamente no-resistivo. Esta característica dio lugar al término "superconductividad" y fue de hecho la propiedad observada originalmente en el mercurio por un discípulo de K.Onnes en 1911 .

Un campo magnético aplicado (H) al material en el estado superconductor no penetra hasta un cierto valor de intensidad de campo, que a temperatura cero, es denominado campo magnético crítico ( $H_c$ ). Experimentalmente se ha encontrado que el valor de  $H_c$  es una función de la temperatura. Esta función es una parábola de la forma

$$H_c = H_0 ( 1 - (T/ T_c)^2 )$$

donde  $H_0$  es el campo magnético crítico extrapolado al cero absoluto. En la figura 1 mostramos por sencillez el diagrama de fases H vs. T para un material superconductor.

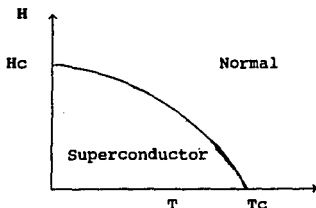


Figura 1: Diagrama de fases H-T para un superconductor.

Sin el afán de entrar en los detalles de los modelos que describen la superconductividad (5), sólo indicaremos que como resultado de investigaciones tanto teóricas como experimentales, fue establecido que los portadores de carga, es decir, las "partículas" que transportan la corriente eléctrica en el estado

superconductor, son pares de electrones. Estos pares se denominan "pares de Cooper" y se les caracteriza por una longitud de coherencia ( $\xi$ ) específica del material.

Otra cantidad importante es la corriente máxima que un material superconductor puede conducir antes de perder el estado no-resistivo y comportarse como un material "normal". Esta cantidad recibe el nombre de densidad de corriente crítica ( $J_C$ ) y es el parámetro más importante de un superconductor si se piensa en aplicaciones tecnológicas.

En la figura 2 podemos ahora visualizar un diagrama de fases extendido en el cual se incorpora  $J_C$ . Bajo la superficie  $J_C = J_C(H, T)$  el material es superconductor.

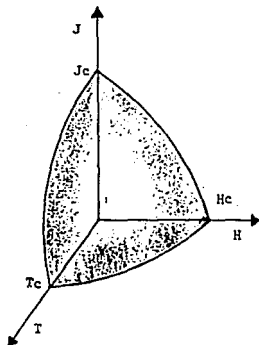


Figura 2: Diagrama de fases extendido J-H-T.

La descripción precedente se aplica a la superconductividad tal y como se presenta en algunos de los elementos de la tabla periódica. Sin embargo, existe una variante del fenómeno que es de capital importancia: la superconductividad de tipo II. Esta variante, o superconductividad de Abrikosov, se puede ilustrar con

una curva de magnetización. En la figura 3 mostramos el diagrama de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado para un material convencional (o tipo I) y el comportamiento particular de la superconductividad de tipo II.

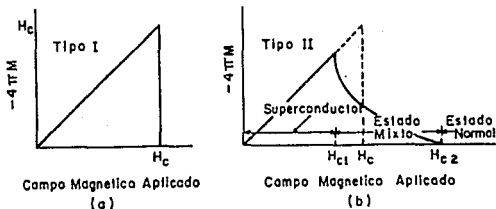


Figura 3: Diagrama de magnetización  $M$ - $H$  para un superconductor tipo I y tipo II. Ref 5c.

En el segundo caso, el campo magnético no penetra el material hasta un valor de campo denominado  $H_{c1}$ . A partir de este valor de campo magnético, la superconductividad no es aniquilada aunque el material permite la penetración de flujo magnético por algunas regiones del mismo llamadas vórtices de Abrikosov. Este estado se denomina estado mixto o estado de Abrikosov, el cual se extiende hasta un valor de campo magnético  $H_{c2}$ . A valores de campo magnético superiores a  $H_{c2}$ , la superconductividad desaparece y el material se comporta como un material resistivo normal.

En el estado mixto coexisten regiones superconductoras y normales. Flujo magnético cuantizado en forma de filamentos independientes (vórtices de Abrikosov) que apuntan en la dirección del campo magnético aplicado están presentes en las zonas no superconductoras.

## 1.2 Materiales superconductores.

Los tipos de compuestos en los que se presenta la superconductividad son en extremo variados: metales, compuestos intermetálicos, cristales moleculares orgánicos, sales con fuerte transferencia de carga, fases de Chevrel, polímeros y óxidos metálicos.

La superconductividad fue descubierta inicialmente en metales de transición. A este descubrimiento sucedieron la elaboración de compuestos a base de niobio tales como NbC y NbN, con  $T_C$  superiores (6). Entre los compuestos intermetálicos más sobresalientes se encuentran los de alta  $T_C$ ,  $H_C$  y  $J_C$  de estructura A15:  $V_3Si$ ,  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3(Al-Ge)$ ,  $Nb_3Ge$ , y por otro lado, la aleación cúbica NbTi. Algunos de estos materiales son de amplio uso comercial (7).

Por otro lado, se cuenta con los calcogenuros de metales de transición como  $NbSe_2$  y  $NbS_2$  que son sistemas bidimensionales de gran interés fundamental (8). En 1971 Chevrel (9) descubrió una serie de sulfuros ternarios de molibdeno de fórmula  $M_xMo_6S_8$  (M: Pb, Sn, Ag, Cu, Zn, Mg, Cd, Sc, e Y). Matthias (10) mostró que estos sistemas son superconductores con  $T_C$  hasta de 14K para el caso del plomo. Estos superconductores de tipo II presentan campos críticos  $H_{C2}$  hasta de 50 T (M = Pb). Los sistemas cuasi-unidimensionales (11), como los conductores orgánicos del tipo TTF-TCNQ (12) y los polímeros inorgánicos como  $(SN)_x$  han sido tema de controversia durante las dos últimas décadas por la posibilidad de alta  $T_C$  (13).

La presencia de superconductividad en óxidos metálicos es conocida desde comienzos de los años 70. Los bronce de tungsteno de fórmula  $Me_xWO_3$  (Me: metal alcalino) (14) presentan una  $T_C$  baja pero no despreciable ( $T_C \approx 5K$ ). Sistemas como  $LiTi_2O_4$  (15) ( $T_C = 14K$ ) y  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  (16) ( $T_C = 13K$ ) presentan una  $T_C$  superior al

mejor elemento superconductor.

Los trabajos pioneros de Goodenough (17) y Raveau (18) durante los últimos 20 años crearon las bases necesarias para que Bednorz y Müller (1), en un gran trabajo de sistematización, pudieran conducir sus investigaciones en el camino que les permitió demostrar, en 1986, la posibilidad de alta  $T_C$ .

Sintetizando  $La_{2-x}Ba_xCuO_{4.5}$  con  $T_C$  del orden de 40K, estos investigadores rompieron con lo que parecía ser un hecho: la superconductividad confinada a las bajas temperaturas. Como todo descubrimiento inesperado, fueron más preguntas que respuestas las que fueron desde entonces planteadas.

Sin embargo, fue hasta que Chu (2) y colaboradores descubrieron en el sistema Y-Ba-Cu-O  $T_C$  del orden de 90K, que la barrera de los "77 K" fue rota. Esto hizo pensar que las aplicaciones a temperaturas de nitrógeno líquido ya podían ser concebidas.

Dos familias más de materiales superconductores de alta temperatura crítica fueron sintetizadas: el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (3) y el sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O (4) con  $T_C$  máxima del orden de 110 y 125K respectivamente.

A pesar de que recientemente se han descubierto sistemas con  $T_C$  inferior a 77K, estos materiales tienen mucha importancia. Estos compuestos van desde  $K_{1-x}Ba_xBiO_3$  ( $T_C \approx 30K$ ) (ref. 19) que no tiene planos de Cu-O, hasta los nuevos superconductores de fórmula  $Nd_{2-x}Ce(Th)_xCuO_{4.5}$  que en el estado normal son conductores de tipo n (20).

Más aún, en los últimos meses ha sido descubierta superconductividad en cúmulos de  $C_{60}$  cuando éstos son dopados con metales alcalinos (Rb) (21) obteniéndose temperaturas críticas de



hasta 28 K. Cabe recordar que a esta temperatura crítica fue descubierta inicialmente la superconductividad en los sistemas cerámicos oxidocúpricos.

Todos los óxidos superconductores de alta  $T_c$  que hemos hablado han sido comentados pertenecen a la misma familia estructural. Estos materiales son perovskitas fuertemente defectivas que presentan características propias de sistemas bidimensionales.

En la figura 4 mostramos la unidad  $ABX_3$  de una perovskita normal, la cual está formada por un sistema cúbico centrado en el cuerpo donde A es el átomo central y B está colocado en los vértices. A la mitad de la distancia B-B, un átomo X está localizado. Los átomos X forman octaedros de coordinación alrededor de los sitios de B.

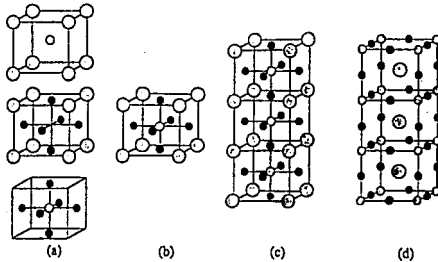


Figura 4. a) Formación de una estructura perovskita a partir de dos unidades más sencillas, b) Estructura básica de una perovskita, c) Triple perovskita, d) Triple perovskita con el eje central rotado. Refs. 22 y 23.

Los defectos típicos de esta estructura son rupturas de la simetría por la desorientación de los octaedros  $BX_6$ . Este defecto tiene importancia ya que da lugar a la formación de dipolos permanentes. Como en el caso de  $BaTiO_3$ , estos defectos producen ferroelectricidad.

En el caso de los superconductores, la estructura perovskita presenta defectos de estequiometría en oxígeno. Es decir, algunos de los sitios de oxígeno en la estructura están vacantes. El caso del superconductor prototipo  $YBa_2Cu_3O_7$  puede ser descrito en términos de la figura 5, como el apilamiento de tres perovskitas de base:  $BaCuO_{2.5}$ ,  $YCuO_2$  y  $BaCuO_{2.5}$  (ref. 22).

Estas tres unidades constituyen la celda unitaria de  $YBa_2Cu_3O_7$  en donde se hacen evidentes los defectos de estequiometría en oxígeno; dos de los nueve oxígenos no están presentes. Más aún, la distancia Cu-Cu (en la dirección  $\bar{c}$ ) de la sub-celda  $YCuO_2$  es menor que en el caso de las sub-celdas  $BaCuO_{2.5}$  (24). Este es el efecto de presión que Chu buscó al sintetizar este compuesto esperando, como así sucedió, que la  $T_C$  aumentara.

La pérdida de simetría que se presenta en estas perovskitas se debe a los defectos de estequiometría en oxígeno que juegan un papel fundamental; el sistema  $YBa_2Cu_3O_7$  es anisotrópico en sus propiedades magnéticas y eléctricas.

Por otro lado,  $YBa_2Cu_3O_7$  se caracteriza por la facilidad con que se reduce (pierde oxígeno). A temperaturas superiores a  $500^\circ C$  bajo una atmósfera de oxígeno ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ) la estequiometría en oxígeno pasa de  $\delta=0$  a  $\delta=0.5$  (en  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ). El compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  es un semiconductor y no presenta superconductividad.

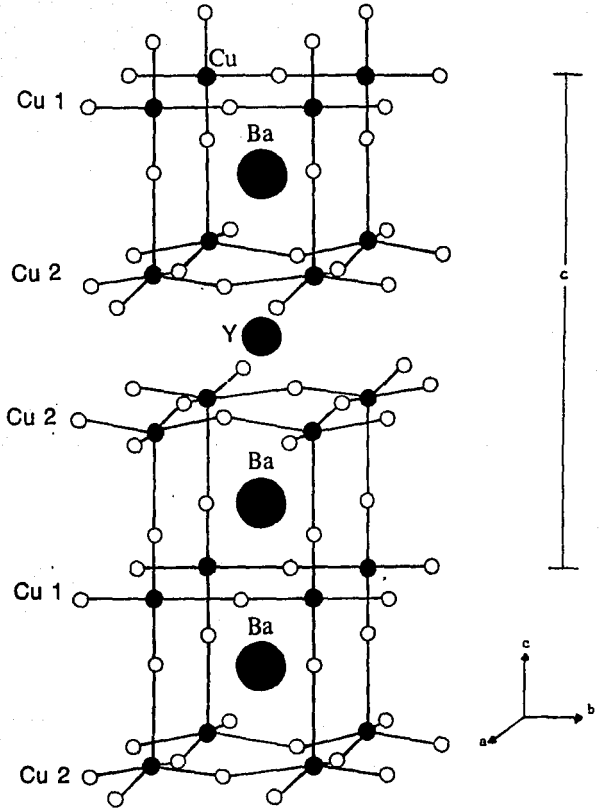


Figura 5: Estructura de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , superconductor<sup>b</sup>.

Debemos mencionar también la valencia mixta que presentan estos compuestos. En particular, en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , para lograr la condición de electroneutralidad es necesario que el cobre tenga valencia mixta entre 2 y 3. Veamos,



átomo	carga	# átomos	carga total
Y	3+	1	3+
Ba	2+	2	4+
Cu	x	3	3x
O	2-	7	14-

$$3 + 4 + 3x = 14$$

$$\text{Carga formal del cobre} = 2.333 +$$

En realidad, dos tipos de cobre son distinguibles (cadenas  $\text{Cu}_1$  y planos  $\text{Cu}_2$ ). El papel que juega cada uno de estos cobres ha sido analizado interesantemente en la literatura (25) (figura 5).

En este sistema existen dos variables que están interrelacionadas entre sí y cuya importancia en la manifestación del fenómeno superconductor es conocida. Tales variables son: valencia mixta del cobre y planos y cadenas de  $\text{Cu-O}$ .

## 2.- Síntesis de óxidos complejos: Superconductores cerámicos

Todos los superconductores cerámicos se forman por reacción en estado sólido. Primeramente discutiremos la reacción en estado sólido y después veremos diversas técnicas químicas no convencionales para optimizar la síntesis.

## 2.1 Aspectos cinéticos Reacciones entre sólidos

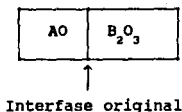
Consideremos la reacción



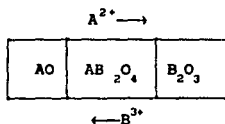
donde todas las especies son sólidas y  $\Delta G$  es negativo.

La reacción esquemática por interdifusión de cationes es (25):

Antes de la reacción:

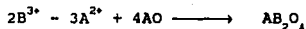


Durante la reacción:

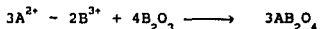


En este nivel existen dos interfaces que pueden escribirse idealmente como:

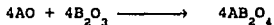
Interfase  $AO/AB_2O_4$



Interfase  $AB_2O_4/B_2O_3$



Reacción total:



Esta descripción nos permite distinguir 3 factores que influyen en la velocidad de reacción entre sólidos:

- el área de contacto entre los sólidos reactantes
- la velocidad de formación del producto
- las velocidades de difusión de iones a través de las diversas fases y, sobre todo, a través de la fase producto.

Observando el esquema detectamos que mientras más crezca la fase producto, más lenta será su formación. Asimismo los iones grandes tendrán más dificultades para difundirse por el material.

## 2.2 Preparación de cerámicas superconductoras

Existen varias técnicas para elaborar un material cerámico (27). Distinguimos aquí dos tipos:

### 2.2.1 Reacción en estado sólido

Consiste en mezclar los óxidos o carbonatos metálicos en un mortero (la ágata es preferida por su dureza). La muestra debe ser sometida a varios tratamientos térmicos y pulverizaciones intermedias. El número de pulverizaciones, así como las

temperaturas de los tratamientos térmicos, dependen de cada sistema. Mediante pulverizaciones sucesivas se llega a un tamaño de partícula de aproximadamente 5-10  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2 Técnicas por vía química

Hemos visto ya los factores involucrados en la velocidad de reacción entre sólidos. Una forma de acelerar una reacción es producir partículas finas con estequiometría adecuada donde la superficie de contacto sea muy grande. Diversas técnicas químicas se han desarrollado para sintetizar partículas finas (28). Estas técnicas logran mejorar la calidad de las muestras (por ejemplo lograr alta densidad) y disminuir tiempos de reacción. No obstante, estas técnicas requieren de habilidad y conocimientos básicos de química. A continuación resumimos algunas.

#### Coprecipitación

En esta técnica, sales solubles de los cationes se mezclan en cantidades estequiométricas. Se induce la precipitación con algún agente precipitante como carbonato de sodio. El precipitado obtenido se lava y seca. Puede haber un tratamiento térmico para eliminar  $\text{CO}_2$ . A partir de aquí se deben seguir los tratamientos térmicos más útiles para la muestra, pero evidentemente serán más cortos y menos drásticos que la reacción al estado sólido (29).

#### Geles precursores

Este método consiste en mezclar una solución coloidal de los hidróxidos metálicos en cantidades apropiadas. Una vez hecho esto, los geles son secados a temperatura ambiente o con calentamiento y después tratados térmicamente. Se producen partículas muy pequeñas. En el caso de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , menores a  $1\mu$  (27).

Una alternativa que podemos considerar de este tipo es la ruta alcóxida. Esta consiste en la hidrólisis controlada de soluciones de alcóxidos metálicos. La hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente con lo que se logran partículas muy pequeñas. La morfología de estas partículas depende notablemente de la naturaleza del grupo alcoxi (28).

#### Pirólisis de citratos metálicos

A partir de los óxidos se obtienen por disolución con  $\text{HNO}_3$  los nitratos metálicos. Los cationes se complejan con ácido cítrico en exceso. La solución se neutraliza con hidróxido de amonio. Calentando esta mezcla se obtiene una espuma que piroliza espontáneamente. De aquí obtenemos ya la mezcla de polvos que se debe tratar térmicamente, pues las partículas son finas (50-100 nm) y con la estequiometría adecuada (30).

Por su simplicidad y sus resultados ya probados en la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , hemos decidido aplicarla en nuestros estudios. Los detalles serán desarrollados en el capítulo 3, referente a las técnicas experimentales.

### 3.- Propiedades eléctricas de los sólidos

Una de las características más importantes de los sólidos se refiere a las propiedades eléctricas. Estudiaremos primero los sólidos de acuerdo a las características macroscópicas como la conductividad eléctrica. Después analizaremos los sólidos microscópicamente de acuerdo a la teoría de bandas.

#### 3.1 Propiedades eléctricas: conductividad (31)

Comenzaremos por definir conductividad eléctrica. Podemos definirla como la capacidad de un material para permitir el paso



de una corriente eléctrica. Clasificamos a los sólidos de acuerdo a sus propiedades eléctricas como:

Conductores: tienen gran facilidad de transporte de la carga eléctrica.

Semiconductores: aquéllos que pueden ser excitados energéticamente para conducir la electricidad.

Aislantes: no conducen notablemente o simplemente no lo hacen.

Una forma simple de interpretar la conductividad eléctrica es hacerlo como un caso particular de los fenómenos de transporte (32). Para simplificar utilizaremos notación escalar, considerando movimiento solamente en una dimensión.

Podemos describir el flujo de portadores libres de carga,  $j$  en un sólido bajo la acción de un campo eléctrico  $E = -\nabla V$  como:

$$j = \sigma \nabla V = \sigma E \quad (1)$$

donde  $j$  es la densidad de corriente,  $\sigma$  es una constante de proporcionalidad intrínseca del material llamada conductividad eléctrica y  $V$  es un potencial externo.

A su vez, el flujo de corriente lo expresamos como:

$$j = ne \langle d \rangle \quad (2)$$

donde  $n$  es la concentración de portadores libres por unidad de volumen,  $e$  es la unidad de carga y  $\langle d \rangle$  es la velocidad media de los electrones en el sólido.

Si definimos la movilidad ( $\mu$ ) como la velocidad de las partículas cargadas en un campo eléctrico unidad:

$$\mu = \langle d \rangle / E \quad (3)$$

combinando (1), (2) y (3) llegamos a la expresión:

$$\sigma = ne\mu \quad (4)$$

La dependencia de la conductividad ( $\sigma$ ) con la temperatura puede entenderse considerando la dependencia de  $n$  y  $\mu$ , ya que la carga  $e$  es independiente de la temperatura.

- Para metales,  $n$  es grande y generalmente no cambia con la temperatura. La única variable es  $\mu$  (movilidad) y ya que ésta aumenta al bajar la temperatura, también la conductividad aumenta a bajas temperaturas.

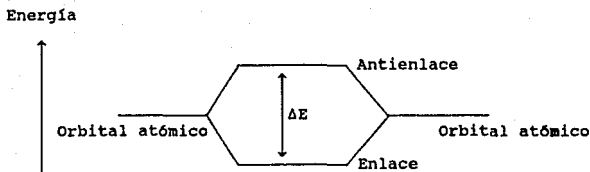
- Para semiconductores y aislantes,  $n$  aumenta exponencialmente con la temperatura. Este efecto se sobrepone al pequeño efecto de la disminución de  $\mu$  al aumentar la temperatura. Los aislantes son ejemplos extremos de los semiconductores donde  $n$  es muy pequeño a temperaturas normales.

### 3.2 Estructura electrónica de los sólidos

#### Teoría de bandas (26,31)

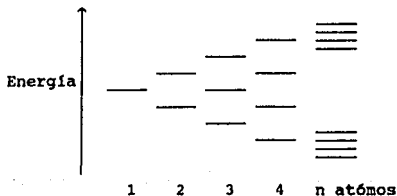
Las estructuras electrónicas de metales y no metales pueden ser descritas en términos de la llamada teoría de bandas. A continuación describiremos con base en la teoría del orbital molecular las propiedades electrónicas de un sólido.

Para moléculas diatómicas, un orbital atómico de un átomo 1 se traslapa con un orbital atómico de un átomo 2, resultando esto en la formación de dos orbitales moleculares que están deslocalizados sobre ambos átomos. De estos nuevos orbitales moleculares, uno es de enlace y otro de antienlace (fig. 6).



**Figura 6. Teoría del orbital molecular. Formación de orbitales moleculares de enlace y antienlace por interacción de dos orbitales atómicos.**

La extensión de esta aproximación a más átomos nos conduce a un incremento en el número de orbitales moleculares. Por cada orbital atómico que se pone dentro del sistema se crea un orbital molecular. Al incrementarse el número de orbitales moleculares, el promedio de energía entre orbitales adyacentes disminuye (fig. 7).



**Figura 7. Extensión de la aproximación del orbital molecular a n átomos.**

La diferencia energética entre orbitales sucesivos de enlace o antienlace también disminuye hasta que existe esencialmente un continuo de niveles de energía.

Podemos deducir claramente que la anchura de una banda en particular depende de la separación interatómica y, de aquí, del grado de traslape entre orbitales en átomos adyacentes (fig. 8).

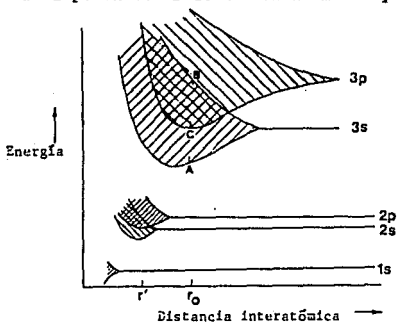


Figura 8. Diagrama de bandas en función de la distancia interatómica  $r$  para el sodio metálico. Ref 26

Llamamos banda de valencia a la última banda ocupada por electrones a temperatura cero. Banda de conducción es la primera banda que a temperatura cero presenta estados vacíos.

Desde luego existe una teoría formal para describir la formación de bandas. Aunque no profundizaremos en ella, la mencionaremos brevemente y tomaremos sus resultados finales para continuar explicando las propiedades eléctricas de los sólidos.

En la teoría del electrón libre de Sommerfeld se introducen factores como la energía y la longitud de onda de los electrones en el sólido. Este problema es similar al de una partícula en una

caja de potencial. De la misma forma se obtienen niveles energéticos específicos, es decir, estados electrónicos. De esta forma, la teoría del electrón libre permite elaborar diagramas de densidad de estados electrónicos (fig. 9).

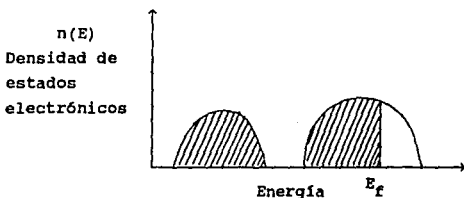


Figura 9. Diagrama de la densidad de estados electrónicos de acuerdo a la teoría del electrón libre para un metal alcalino (Na).  $E_f$  es el nivel de Fermi.

A  $E_f$  se le conoce como nivel de Fermi y es el máximo de energía que pueden ocupar los electrones a la temperatura de 0 K.

Notamos de la figura 9 que, en este caso particular, una banda está semillena. Hay estados energéticos que el electrón puede ocupar. Si se aplica una diferencia de potencial al sodio metálico, los electrones podrán moverse ocupando los estados vacíos. Se logra entonces un movimiento neto de electrones, esto es, conductividad eléctrica.

Los metales se caracterizan por una estructura de bandas en la cual la más energética está parcialmente llena.

En los semiconductores la banda más energética (banda de valencia) está totalmente llena. No obstante, la diferencia energética entre ésta y la siguiente banda puede ser superada con

un estímulo energético del exterior (0.5-3.0 eV). De esta manera algunos electrones excitados por fotones o térmicamente pueden transferirse a la banda vacía (banda de conducción) y el material presentará conductividad eléctrica. Por esto, al disminuir la temperatura disminuye el número de portadores de carga y por lo tanto disminuye la conductividad.

Podemos distinguir dos tipos de mecanismo de transporte en los semiconductores. Cuando los electrones son promovidos a la banda superior vacía (banda de conducción) se consideran portadores de carga negativa. Las vacancias en la banda llena (banda de valencia) se pueden considerar "huecos positivos". Esta forma de considerar "huecos" es más fácil de manejar. Es como considerar los movimientos de una burbuja en un tanque de agua en lugar de considerar los movimientos de toda la masa de agua.

Finalmente debemos decir que en los aislantes la diferencia entre la banda llena más energética y la siguiente banda vacía es tan grande que no existe prácticamente conductividad eléctrica a ninguna temperatura. Por ejemplo en el caso del diamante tal diferencia energética es de 6 eV (fig. 10).

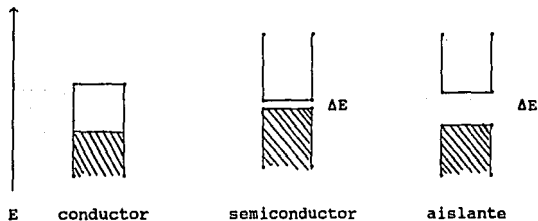


Figura 10. Esquema simplificado del diagrama de bandas para conductores, semiconductores y aislantes.

### 3.3 Enlace químico en superconductores cerámicos (34)

Los sistemas  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y  $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$  son de estructura compleja. Se sabe que el transporte de carga se lleva a cabo en los planos de  $\text{CuO}$ . Por esto, estudiaremos el enlace químico en la unidad  $\text{CuO}$ . Según la teoría del orbital molecular, el diagrama de niveles energéticos es como el que muestra la figura 11. Se presentan en forma de bandas por considerarse un sólido infinito.

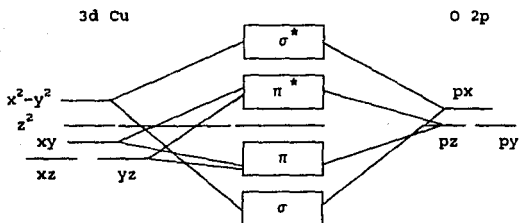


Figura 11. Diagrama de orbitales moleculares para superconductores oxidocúpricos.

Consideramos el estado formal del cobre como  $2+$ , siendo la configuración electrónica de la capa de valencia  $d^9$ . Las distancias de los enlaces Cu-O perpendiculares a los planos  $\text{CuO}$  son relativamente grandes comparadas con las de las Cu-O de los mismos planos. El cobre presenta entonces, una configuración cuadrada plana.

La hibridación de los orbitales atómicos Cu  $d_{x^2-y^2}$  y O  $2px$  produce los orbitales moleculares  $\sigma$ , de los cuales, el de antienlace  $\sigma^*$  se encuentra semilleno. En la banda formada por

estos orbitales moleculares se lleva a cabo la conducción eléctrica.

#### 3.4 Transiciones metal-no metal (34)

Algunos materiales presentan cambios en el comportamiento electrónico, manifiestan transiciones metal no-metal que se pueden clasificar como:

a) Transiciones en sólidos cristalinos que ocurren entre estados extendidos con un cambio estructural,

b) La transición de Mott que ocurre entre estados extendidos y localizados, y

c) La transición de Anderson que ocurre entre estados extendidos y localizados pero de particular importancia para sólidos no cristalinos.

La transición de Mott se refiere al cambio de un estado metálico a uno no metálico. El ancho de la banda disminuye tanto, que se vuelve más pequeña que la energía entre electrón y electrón, debido a la localización inducida de estos electrones.

Mott sugirió que un estado aislante se puede lograr si las bandas en la vecindad del nivel de Fermi son angostas. Si la reducción total de energía cinética no supera al incremento total de energía potencial debida a la repulsión coulombiana en estados ionizados parcialmente llenos, entonces el estado basal del sistema no será conductor.



## CAPITULO 2

### EL DILEMA DEL $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Como hemos comentado en la Introducción, en este capítulo presentaremos los antecedentes que nos llevaron a realizar la presente investigación. Incluimos discusiones sobre el sistema  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y las hipótesis que describen su comportamiento. Finalmente presentaremos los objetivos del trabajo experimental.

#### 1.- El compuesto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Después del descubrimiento del sistema superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , diversos equipos de trabajo probaron sustituir totalmente el Y por lantánidos. Los resultados demostraron que era posible obtener  $T_c$  en el intervalo 90-95 K para todos los lantánidos excepto Ce, Tb y Pr. De éstos, Ce y Tb presentan estados de oxidación de IV y producen otras fases.

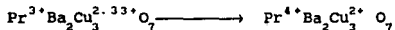
Es difícil explicar el comportamiento del  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Este compuesto tiene las características que se pensaban necesarias para la manifestación del fenómeno superconductor. Es isoestructural con el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Tiene, al igual que los otros miembros de la familia 123, una transición estructural tetragonal-ortorrómbica. A pesar de estas características, el  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  es un aislante (35). No existen aún evidencias firmes que expliquen por qué este sistema no es ni metálico ni superconductor.

Podemos considerar tres distintas hipótesis sobre este problema (36).

a) Una de las hipótesis es relativa a la estructura. Cuando

tenemos en el sistema  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , un Ln bastante grande puede tener lugar una solución sólida del tipo  $\text{Ln}_{1-y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Es decir, el Ln entra en la posición del Ba. Este desorden produce un cambio en los planos de  $\text{CuO}$  donde los portadores de carga móviles favorecen el comportamiento metálico. La refutación a esta hipótesis es el hecho de que con tratamientos térmicos apropiados se logra eliminar esta solución sólida y el compuesto  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  presenta un comportamiento no metálico y no superconductor.

b) También se ha sugerido que en  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  el Praseodimio reduce al cobre de la siguiente manera:



Aquí también hay una prueba estructural en contra de este argumento. El  $\text{Pr}^{3+}$  ajusta muy bien dentro de la tendencia seguida por los demás lantánidos al graficar la distancia Ln-O contra el radio trivalente (37) (fig 12).

Como ya hemos dicho antes, mientras más grande sea el catión Ln en  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  habrá más desorden del tipo  $\text{Ln}_{1-y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_7$ . El catión  $\text{Pr}^{3+}$  es más grande que el catión  $\text{Pr}^{4+}$ . Si el Pr fuera 4+ en el  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , no habría problemas de formación de la solución mencionada (fig. 13).

Soderholm y Goodman (1989) midieron el espectro de absorción de Rayos X de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ),  $\text{PrO}_2$  ( $\text{Pr}^{4+}$ ) y  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (37). Los resultados (fig 14) muestran un espectro semejante para  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y para  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Esto evidencia un estado de oxidación semejante en estos dos compuestos. Si existieran dos tipos de Pr (3+ y 4+) aparecerían dos bandas y en el caso de que la valencia de Praseodimio fuera intermedia, aparecería una banda distinta.

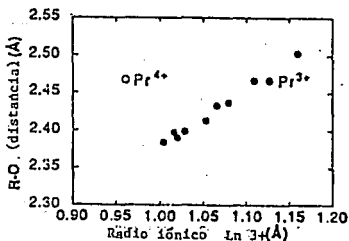


Figura 12. La distancia Ln-O promedio graficada contra el radio trivalente Ln 3+. Se señala a Pr 3+ dentro de la tendencia.

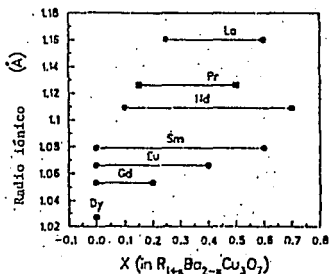


Figura 13. Estabilidad de los sistemas  $Ln_{1-y} Ba_{2-y} Cu_3 O_7$  en relación al radio Ln 3+. Existe una clara tendencia a tal estabilidad conforme aumenta el radio iónico Ln3+. Pr3+ ajusta bien en esta tendencia.

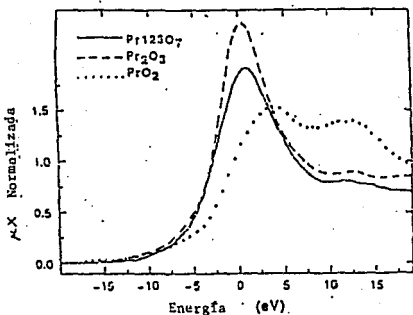


Figura 14. Espectro de absorción de rayos X para  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y  $\text{PrO}_2$ . La similitud entre  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  indica un estado de oxidación semejante: 3+.

c) Una tercera hipótesis involucra la hibridación de los orbitales Pr-4f y O-2p (38). En praseodimio los orbitales 4f son más difusos que en los otros lantánidos. La existencia de este enlace alteraría la concentración de portadores de carga (huecos). Una evidencia de esta hipótesis se encuentra en la dependencia de la Tc con la presión en la solución sólida  $(\text{Y,Pr})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (39). Al aumentar la presión sobre el cristal (P entre 0 y 20 kbar), la Tc aumenta debido al incremento de portadores de carga, resultado a su vez de un mayor traslape de orbitales.

## 2.- La solución sólida $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Diversos grupos (35,38,39,40,41,42,43) han estudiado la solución sólida  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Los resultados son aproximadamente los mismos. Hay una disminución gradual en la Tc conforme aumenta la proporción de praseodimio (x) y en  $x = 0.6$  la Tc se vuelve cero.

Si consideramos  $\delta = 0$  (deficiencia de oxígeno) y una carga de 4+ para el praseodimio, conforme aumenta  $x$  la carga del cobre se aproxima hacia 2+. Esto nos indicaría una disminución gradual de la Tc hasta que en  $x = 1$  no hubiera transición superconductor. Como ya hemos visto, esto no sucede.

Una explicación muy simplificada de este hecho es lo siguiente: si el Praseodimio tiene una carga de 4+ y  $\delta = 0.2$  entonces hallamos que en  $x = 0.6$  la carga del cobre es totalmente 2+. Al estar el cobre con tal carga desaparece la transición superconductor. De esta forma explicamos las propiedades de transporte eléctrico de la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Sin embargo, esta explicación no presenta argumentos sólidos. Parte de la suposición de que la carga del Pr es 4+. Estudios de espectroscopía electrónica (38) demuestran que el Praseodimio se encuentra con una carga de 3+ independientemente de  $x$  y  $\delta$ .

La dependencia de la Tc en este sistema con la presión (39) revela la importancia que tienen los traslapes entre orbitales Pr(4f), el O (2p) y tal vez Cu(3d).

Estudios del efecto del oxígeno sobre el sistema  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  muestran una disminución de portadores de carga al aumentar  $\delta$  (44). En el caso de la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ , estudios espectroscópicos demuestran que Praseodimio no "llena huecos" en los planos CuO. Al aumentar  $x$  disminuye el número de portadores de carga. Se ha sugerido un fenómeno de localización de tales huecos. (42).

En 1989 se reportaron las propiedades superconductoras de la solución sólida  $Nd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$  (45) y más recientemente las propiedades eléctricas en la solución sólida  $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$  (46,47).

No obstante, persiste aún la duda sobre el factor crítico que determina cuándo se manifiesta o no la superconductividad en sistemas oxidocúpricos y en general en cualquier sistema.

3.- Las soluciones sólidas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   
Interés del estudio

Teniendo en mente la discusión anterior sobre el Praseodimio emprendimos el estudio de los sistemas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  para aportar más datos a la resolución del dilema del  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Nos interesa poner de manifiesto la influencia de los orbitales 4f de los lantánidos y su participación en la formación de estados híbridos. El tamaño del radio iónico de los lantánidos influirá en la separación que hay entre los átomos de la celda y podría afectar la estructura cristalográfica o la estructura electrónica. Trataremos de hallar una relación entre esta variable y las propiedades del material.

### CAPITULO 3

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo describimos detalladamente la técnica de síntesis, la caracterización estructural y la medición de propiedades eléctricas.

##### 1.- Síntesis

###### Pirólisis de citratos metálicos

Esta técnica tiene como objetivo la síntesis de partículas pequeñas (50-100 nm) que permiten una difusión atómica más rápida. De acuerdo a la técnica reportada (30) procedimos de la siguiente forma:

Partimos de los óxidos de los lantánidos (Y, Ho, Er, Pr, Sm y Eu) y carbonato de bario que se disuelven en  $\text{HNO}_3$  concentrado por separado y en cantidades estequiométricas. Como fuente de cobre utilizamos nitrato de cobre en solución valorada pero se puede utilizar  $\text{CuO}$  y disolverlo directamente en  $\text{HNO}_3$ . Emplear la solución resulta más rápido. Las purezas de los reactivos fueron:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  99.99%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  99.99%,  $\text{CuO}$  99.99% y  $\text{BaCO}_3$  99.99%.

Mezclamos las soluciones individuales (el  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  es insoluble) y añadimos ácido cítrico en exceso. Con  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado neutralizamos la solución hasta un pH entre 6.5 y 7.0, donde ya no debe aparecer precipitado alguno. La importancia de este pH radica en que se favorezca la complejación de los cationes metálicos, factor determinante en el momento preciso de la pirólisis.

Si la solución tuviera un pH superior a 7 podrían aparecer hidróxidos metálicos, lo que obviamente hace no homogéneo al sistema.

Ya que la mezcla está entre pH 6.5 y 7.0 la vertimos en un vaso de precipitados de 4 litros. Con una parrilla de calentamiento lentamente se elimina el agua de la solución. Al evaporarse el agua, poco a poco crece una espuma debida al ácido cítrico y en donde se encuentran distribuidos en forma homogénea los citratos metálicos. El compuesto explosivo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , producto de la neutralización, también está distribuido en la espuma.

Si el calentamiento es violento, la espuma piroliza prematuramente no permitiendo la conversión de toda la solución en espuma. Favoreciendo el calentamiento homogéneo, producimos un crecimiento regular. Se deben evitar la formación de precipitados. Creemos necesario recalcar la importancia de que toda la muestra debe pirolizar uniformemente.

Una vez que está formada la espuma, ésta piroliza espontáneamente y deja residuos que calcinamos a  $500^\circ\text{C}$  durante una hora como mínimo.

Empastillamos los polvos obtenidos de cada pirólisis y sometidos a un tratamiento térmico de  $900^\circ\text{C}$  durante 72 horas, dejamos enfriar en el horno. Es durante estas 72 horas cuando realmente se lleva a cabo la formación de la fase 123. La pirólisis es solamente una síntesis de partículas finas.

Finalmente, durante 48 horas sometimos las pastillas a un tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  con un flujo de  $\text{O}_2$ .

Con este tratamiento final aseguramos la máxima oxigenación, es decir  $\delta \rightarrow 0$  en  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .





mA y una diferencia de potencial de 30 kVolts. Las condiciones de operación fueron las mismas en todos los casos. En la escala de 2θ se barrió de 2 a 70°.

Para cada muestra se utilizó un patrón interno (NaCl) para corregir errores sistemáticos del difractómetro y homogenizar las mediciones. Sabiendo el plano correspondiente a cada pico en el difractograma, buscamos las reflexiones puras (001), (h00) y (0k0). La asignación de picos se hizo mediante el cálculo teórico del patrón de difracción. Se utilizó el programa *Lazy Pulverix* en una terminal SUN 4/280 del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. El cálculo dura 5 segundos. Aplicando la ley de Bragg, determinamos los parámetros de red para cada muestra.

### 3.- Medición de resistencia eléctrica.

Para medir resistencia eléctrica utilizamos la técnica de 4 puntas en un refrigerador de He en ciclo cerrado que permite obtener temperaturas en el intervalo de 20-300 K.

Las muestras a medir fueron raspadas en la superficie para evitar problemas de contaminación. El tamaño de las muestras fue de aproximadamente 1/3 de una circunferencia de 6 mm de diámetro y entre 2 y 3 mm de espesor.

Los contactos entre las pastillas y el medidor fueron hechos con pintura de plata (plata en suspensión con un disolvente orgánico).

Podríamos pensar que medir resistencia con una técnica a dos puntas sería más fácil que a 4 puntas. Cuando se manejan muestras con resistencias mucho mayores que las de los alambres con que se conectan al medidor esto resulta cierto. Veamos algunas diferencias fundamentales.

Medición a dos puntas (fig. 15):

- Por los alambres se mide tanto diferencia de potencial como intensidad
- Existen resistencias debidas al contacto ( $R_c$ )
- Existe resistencia debido a los alambres ( $R_a$ )
- Si la resistencia de la muestra ( $R_m$ ) es mucho menor que  $R_c$  y  $R_a$ , entonces no se mide la resistencia real de la muestra
- A bajas temperaturas  $R_m$  es del orden de  $R_c$  y  $R_a$  y la medida es errónea.

Medición a cuatro puntas.(fig. 16)

- Por A se inyecta una corriente de electrones que puede mantenerse constante y que es independiente del material de la muestra
- Por B se mide la diferencia de potencial y no se ve afectada por los contactos
- La corriente no circula por B debido a la alta resistencia que se encuentra por este camino
- Sabiedo la intensidad de corriente y la diferencia de potencial, podemos obtener la resistencia de la muestra por la ley de Ohm

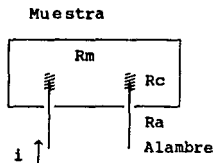
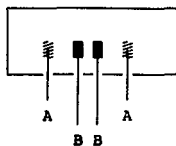


Figura 15. Esquema de la medición de resistencia eléctrica con una técnica de dos puntas. Nótese que la corriente encuentra resistencia en el alambre ( $R_a$ ) y en el contacto ( $R_c$ ) además de la resistencia de la muestra ( $R_m$ ).



**Figura 16. Esquema de la medición de resistencia eléctrica con una técnica de 4 puntas. Por A se inyecta una corriente. Por B se mide la diferencia de potencial.**

## CAPITULO 4

### ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

#### 1.- Síntesis

Se ha llegado a decir que preparar compuestos superconductores de la familia  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , es tan fácil que cualquier persona puede prepararlos. No obstante, sintetizarlos bien no es sencillo. La primera parte de nuestro trabajo consistió en lograr sintetizar los compuestos  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de una manera rápida, eficiente y reproducible.

Un parámetro que nos habla de la calidad de nuestras muestras es la difracción de rayos X. Logramos sintetizar con gran éxito el compuesto  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de difícil manufactura. Obtuvimos, como consecuencia de esto en los compuestos  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  temperaturas críticas superiores a los 90 K. Obtener tales temperaturas críticas no es fácil y sobre todo en un tiempo tan corto de reacción (72 horas). Sabemos también de la dependencia de la  $T_c$  con respecto a la  $\delta$ . Sólo se obtienen valores mayores a 90 K si  $\delta \neq 0$ . Además, la transición superconductora es bastante angosta. Con esto demostramos que tenemos un valor próximo a la máxima oxigenación por lo cual no determinamos contenido de oxígeno en ninguna de las muestras, ya que todas se sometieron al mismo proceso.

Con la técnica de pirólisis de citratos metálicos obtuvimos resultados óptimos.

Durante nuestros experimentos hallamos también algunos de los

puntos claves de la técnica de pirólisis de citratos que nos permiten obtener mejores muestras. Tales puntos se describen a continuación.

La parte principal de la síntesis es sin duda alguna la pirólisis. El calentamiento de la solución a pirolizar fue bastante controlado, sobre todo una vez que se había evaporado gran parte del agua. Cuando hubo aparición de precipitados al añadir de nuevo agua éstos desaparecían.

En algunas ocasiones la pirólisis comenzó cuando aún existía agua en la mezcla y no se había formado totalmente la espuma. La pirólisis fue entonces parcial o fragmentada. Esto nos conducía a residuos visiblemente inhomogéneos que finalizaban en una muestra con mezcla de fases. Desechamos tales muestras.

Otro paso importante que detectamos es la necesidad de calcinar los residuos posteriores a la pirólisis cuando menos una hora a 500°C. El óptimo son 12 horas. Cuando no realizábamos este paso la densificación de las muestras no era trascendente. Los difractogramas de rayos X en tales casos mostraban varias fases.

Cuando las muestras se sometían a este proceso de calcinación, después de todo el tratamiento térmico logramos una reducción del tamaño de pastilla bastante notable (alta densificación). Un difractograma de rayos X de una muestra después de 12 horas de calcinación a 500°C nos indicó la presencia únicamente de materia prima. En este punto aún existe  $\text{BaCO}_3$  que es la especie química que reacciona a mayor temperatura. No distinguimos aún formación de la fase  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Un ejemplo de la calidad de técnica de síntesis empleada es el difractograma del compuesto  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  que se muestra limpio (fig. 17).  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es uno de los compuestos más difíciles de sintetizar con alto grado de pureza.

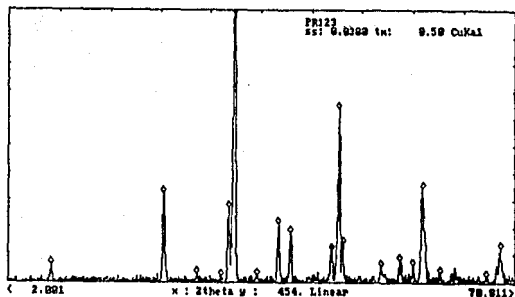


Figura 17. Difractograma del compuesto  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Aparecen también los picos del patrón interno  $\text{NaCl}$ .

## 2 Propiedades estructurales

Como ya hemos mencionado, las fases obtenidas son puras. A partir de los difractogramas de rayos X demostramos la existencia de la fase ortorrómbica (superconductora) que sólo se logra con muestras oxigenadas correctamente ( $\delta \neq 0$ ). En algunos casos, no muy comunes, las intensidades de los picos no correspondían con los esperados (se compararon con un patrón teórico y con datos de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ). Esta diferencia de intensidades puede deberse a que los cristales no estuvieron orientados al azar.

Sabiendo de antemano la indexación de cada uno de los picos a partir de la posición de esos picos determinamos los parámetros de red. Los valores numéricos para cada una de los compuestos se

encuentran en el apéndice al final de este trabajo. La incertidumbre que se tiene en el difractómetro de rayos X es de  $5 \times 10^{-3}$  en  $\theta$ . Esto nos da valores muy pequeños de error. Primeramente presentamos los valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y el volumen ( $V$ ) de la celda para los compuestos  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Estos sistemas han sido ampliamente estudiados. Tabla I.

Tabla I: a) Parámetros de red para el sistema a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  
 b)  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , c)  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , d)  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  
 e)  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

(a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

$\delta$	a	b	c	Volumen	Referencia
—	3.827	3.888	11.645	173.28	Nosotros
0.28	3.8237	3.8874	11.657	173.27	Tarascon <sup>48</sup>
0.1	3.8591	3.9195	11.8431	179.13	Jorgensen <sup>49</sup>
0.0	3.825	3.886	11.6605	173.32	Reller <sup>50</sup>
0.0	3.82	3.88	11.67	172.97	Crabtree <sup>51</sup>
—	3.824	3.892	11.64	173.24	Liang <sup>43</sup>
0.0	3.816	3.892	11.682	173.50	Greedan <sup>52</sup>



(b)  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 

$\delta$	a	b	c	Volumen	Referencia
—	3.825	3.884	11.653	173.15	Nosotros
0.18	3.815	3.884	11.659	172.76	Tarascon <sup>48</sup>
0.0	3.832	3.88	11.639	173.05	Yamada <sup>53</sup>
0.0	3.8458	3.884	11.53	172.22	Lynn <sup>54</sup>
0.0	3.813	3.874	11.62	171.64	Maple <sup>55</sup>

(c)  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 

$\delta$	a	b	c	Volumen	Referencia
—	3.849	3.911	11.729	175.56	Nosotros
-0.11	3.855	3.899	11.721	176.17	Tarascon <sup>48</sup>
0.0	3.843	3.906	11.72	175.93	Maple <sup>55</sup>
0.0	3.867	3.909	11.75	177.61	Yamada <sup>53</sup>

(d)  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 

$\delta$	a	b	c	Volumen	Referencia
—	3.841	3.901	11.701	175.34	Nosotros
-0.08	3.840	3.899	11.703	175.22	Tarascon <sup>48</sup>
0.0	3.836	3.894	11.62	173.57	Maple <sup>55</sup>
0.0	3.845	3.898	11.732	175.84	Yamada <sup>53</sup>

(e)  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 

$\delta$	a	b	c	Volumen	Referencia
—	3.828	3.890	11.681	173.91	Nosotros
0.2	3.822	3.888	11.673	173.41	Tarascon <sup>48</sup>
0.0	3.845	3.886	11.547	172.53	Ku <sup>57</sup>
0.0	3.841	3.883	11.676	174.14	Yamada <sup>53</sup>
0.0	3.8253	3.8856	11.6578	173.28	Lee <sup>56</sup>
0.0	3.821	3.886	11.66	173.13	Maple <sup>55</sup>

2.1 Solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 

En la tabla II presentamos los valores de  $a, b, c$  y el volumen ( $V$ ) de las soluciones sólidas  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtenidos en nuestros experimentos (a) comparados con los valores de otros grupos (b). Este sistema ha sido muy estudiado por diversos grupos. Tabla II

Tabla II.

a) Parámetros estructurales obtenidos experimentalmente para el sistema  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$  ( en Å )

x	a	b	c	V
0	3.827	3.887	11.645	173.28
0.1	---	---	---	---
0.2	3.826	3.890	11.665	173.62
0.25	---	---	---	---
0.3	3.828	3.893	11.678	174.04
0.375	---	---	---	---
0.4	3.836	3.896	11.707	174.97
0.5	3.835	3.896	11.732	175.28
0.6	3.844	3.900	11.702	175.45
1.0	3.857	3.893	11.780	176.88

b) Parámetros estructurales para el sistema  
 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( en Å ) según otros grupos.

x	a	b	c	V	Ref
0	3.824	3.892	11.64	173.24	43
0.1	3.830	3.894	11.66	173.90	43
0.2	(3.830)	(3.905)	(11.67)	174.22	43
0.25	3.833	3.898	11.67	174.36	43
0.3	---	---	---	---	
0.375	3.837	3.902	11.69	175.02	43
0.4	(3.830)	(3.921)	(11.68)	(175.40)	59
0.5	3.839	3.904	11.70	175.35	43
0.6	(3.845)	(3.916)	(11.69)	(176.02)	59
1.0	3.897	3.897	11.69	177.53	43

En el caso de la serie  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (ver fig. 18a) observamos un aumento lineal del parámetro c. En lo que respecta al parámetro b también notamos un ligero aumento hasta llegar al valor b del  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Observamos más claramente el aumento de tamaño en el valor de a. Tal eje muestra un incremento más consistente y claro que el de los otros ejes.

Debemos esperar un aumento gradual en general en uno o varios ejes ya que introducimos a la celda unitaria un átomo grande (Pr) en comparación con el Ln empleado.

El sistema  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (fig. 18b) muestra un aumento del volumen conforme aumenta la cantidad de praseodimio presente. Este resultado es claro pues se aumenta la concentración de un átomo grande (con respecto al átomo sustituido) dentro de la celda unitaria. Esto se manifiesta en un aumento del volumen.

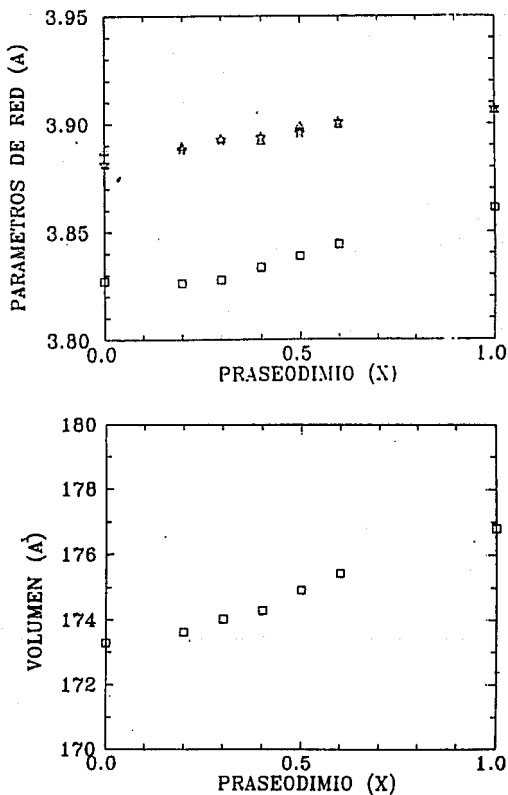


Figura 18. a) Parámetros de red en Å para  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  
a = □ b = △ y c/3 = ☆. B) Volumen (Å³)

## 2.2 Solución sólida $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

En el caso del sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (fig. 19a) los tamaños de los iones sustituyente y sustituido son muy semejantes (55). Observamos una tendencia a la estabilidad de los valores de  $a, b,$  y  $c$  con una ligera oscilación. Tal vez donde sea más notorio un incremento es en el parámetro  $a$ , aunque es bastante suave.

El sistema  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (fig. 19b) muestra un incremento suave pero persistente en volumen, resultado de una diferencia suave entre los radios iónicos de  $\text{Sm}^{3+}$  (1.219 Å) y  $\text{Pr}^{3+}$  (1.266 Å).

## 2.3 Solución sólida $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Para el sistema  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (fig. 20a) la tendencia a la estabilidad de los parámetros  $b$  y  $c$  es notoria, a pesar del incremento de praseodimio sustituyente. Nuevamente como en todos los casos, el parámetro  $a$  es donde se registra el incremento más notorio.

Este sistema (fig. 20b) es parecido al anterior. Presenta un aumento suave en el volumen. Parece también presentar una resistencia al cambio de volumen para valores pequeños de  $x$  ( $<0.3$ )

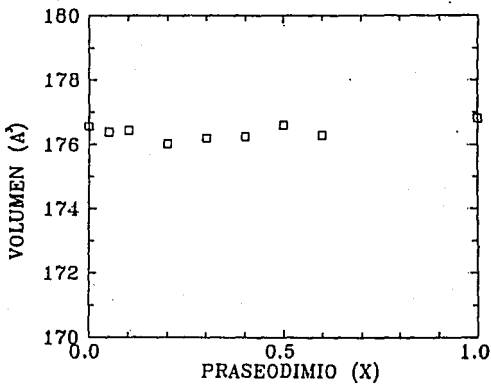
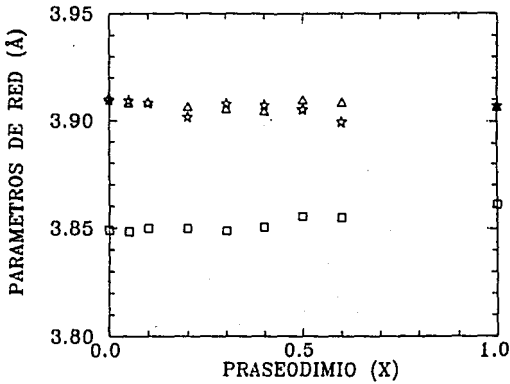


Figura 19. a) Parámetros de red en Å para  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5}$ .  
a = □, b = △ y c/3 = ☆ . b) Volumen (Å³)

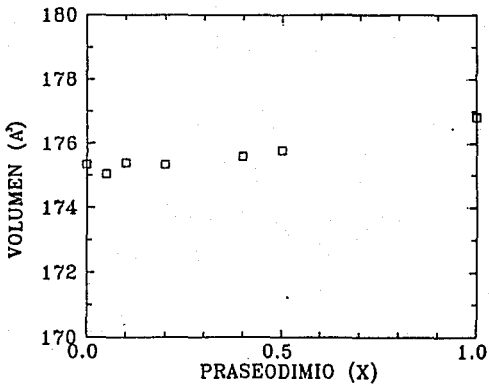
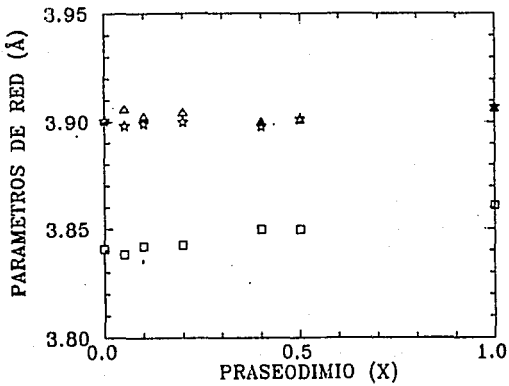


Figura 20. a) Parámetros de red en Å para  $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .  
a = □, b = Δ y c/3 = ☆ . b) Volumen (Å³)



#### 2.4 Solución sólida $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

En el caso del sistema  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (fig. 21a) encontramos aumento en a, b y c. El aumento en a es bastante notorio y el más consistente de los 3 ejes. El eje b muestra también un incremento pero más suave. Por su parte el eje c muestra un comportamiento irregular pero que puede considerarse como un incremento si notamos que a excepción del valor para  $x = 0.2$ , todos los demás valores de c son mayores que en el compuesto no sustituido  $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Para el caso de las soluciones sólidas  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (fig. 21b) hallamos a valores pequeños de x (<0.3) una persistencia del volumen para después incrementarse ( $x \leq 0.3$ ) notoriamente con respecto al aumento del praseodimio sustituyente.

#### 2.5 Solución sólida $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

En lo que respecta a las soluciones sólidas  $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (fig. 22a) nos encontramos frente al más cristalográficamente irregular de los sistemas estudiados. Tenemos oscilaciones del parámetro a pero tendientes siempre a un incremento. En el eje b notamos un comportamiento suavemente oscilatorio pero consistente. Así pues, tenemos un incremento en los valores pequeños de x (<0.3), una disminución en  $x = 0.3$  y de ahí en adelante un incremento constante y consistente hasta llegar al valor de b del sistema  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . El eje c muestra comportamiento semejante al eje b, tiene también a partir de  $x = 0.3$  un incremento gradual hasta llegar a  $x = 1$ .

El sistema  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (fig. 22b) es sin duda el más interesante cristalográficamente. El Ho es el átomo más pequeño de los estudiados Er, Sm, Y, Gd y Ho. Este sistema presenta un comportamiento muy singular. El volumen se mantiene prácticamente constante hasta  $x < 0.4$ . A partir de  $x = 0.5$  se muestra ya el esperado incremento en volumen debido al aumento de praseodimio. Este sistema aparenta resistirse a los cambios de volumen. Fuera de la explicación que pudiera derivarse de errores experimentales podemos entender este comportamiento sólo si consideramos una disminución del volumen de las celdas que contienen holmio como contraposición al incremento registrado en las celdas con praseodimio. De tal forma, en promedio se obtiene una estabilidad en el valor del volumen. Consideremos también el comportamiento irregular de los parámetros  $a, b$  y  $c$ . Mientras que  $b$  y  $c$  muestran un aumento inicial,  $a$  parece deprimirse en ese mismo intervalo.

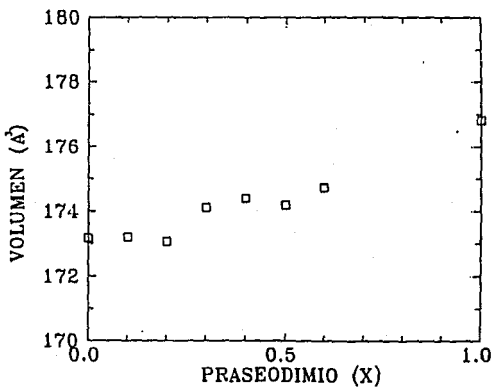
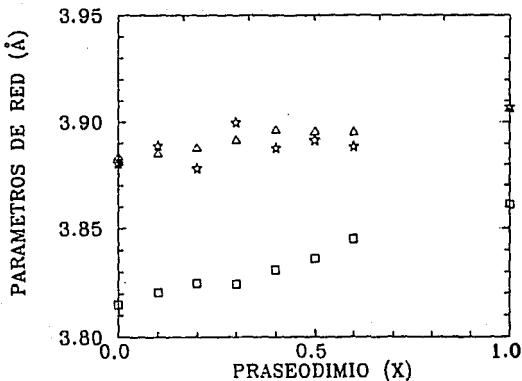


Figura 21. a) Parámetros de red en Å para  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .  
a = □ , b = △ y c/3 = ☆ . b) Volumen ( $\text{Å}^3$ )

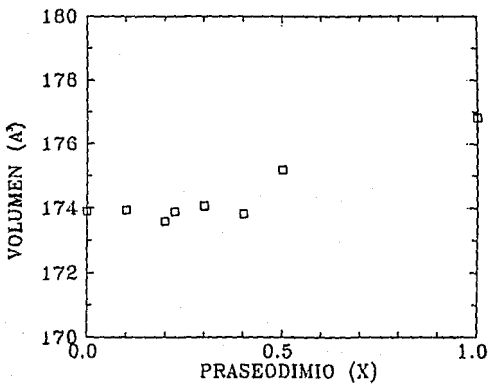
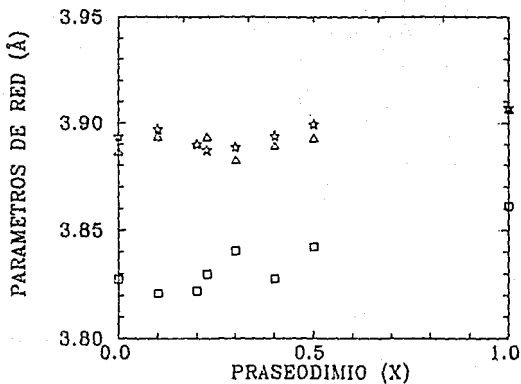


Figura 22. a) Parámetros de red en Å para  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .  
 a = □ , b = △ y c/3 = ☆ . b) Volumen (Å<sup>3</sup>)

### 3.- Propiedades de transporte eléctrico

Para entender el estado superconductor todavía tenemos mucho que aprender del estado normal. Analizaremos aquí primero el estado normal y su comportamiento eléctrico resistivo, y después estudiaremos el estado superconductor y su  $T_c$ .

#### 3.1 Resistencia eléctrica

Hallamos en el sistema  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  un comportamiento típicamente aislante en el intervalo 300-20 K. Nuestros resultados están en acuerdo con los reportados en la literatura (35).

En todos los compuestos  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  encontramos siempre un comportamiento metálico previo a la temperatura crítica. Esto coincide también con la abundante literatura al respecto (fig.23).

Para hacer comparables entre sí las propiedades de transporte eléctrico representamos el valor de la resistencia normalizada con respecto a la resistencia a 250 K. Es decir el cociente  $R(T)/R(250K)$  como función de la temperatura (figs. 24-28).

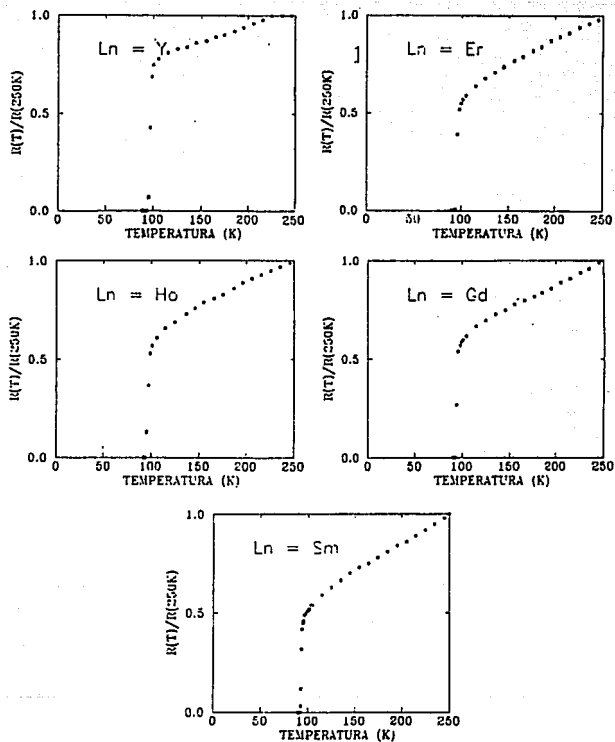


Figura 23. Resistencia normalizada para los compuestos superconductores  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . a)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , b)  $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , c)  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , d)  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , e)  $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Recordemos de la discusión del capítulo 1 que la conductividad eléctrica se puede expresar como

$$\sigma = n e \mu$$

donde  $\sigma$  es conductividad,  $n$  es el número de portadores de carga y  $\mu$  es la movilidad de tales portadores.

La solución sólida  $Y_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  a temperaturas cercanas a 90 K sufre una transformación de metal a no metal (fig. 24). Esta transición puede ser producto de la presencia del praseodimio. En la parte metálica, al disminuir la temperatura disminuyen las vibraciones de la red y los portadores de carga tienen menos colisiones. No obstante, se llega a un límite donde la disminución de la temperatura disminuye el número de portadores de carga y de acuerdo con la ecuación anterior la resistencia aumenta. Las aparentes transiciones del comportamiento metálico previas a la transición superconductoras pueden deberse también a la existencia de dos o más fases en equilibrio. Pero en el momento en que una de ellas se torna superconductoras la corriente circula únicamente por ésta, por ser el camino más fácil que encuentran los electrones.

En la solución sólida  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  hallamos comportamiento metálico en las muestras con  $x < 0.5$  (fig. 25). Para las muestras con  $x = 0.5$  y  $0.6$  el comportamiento metálico ya no se observa en su totalidad, inclusive en esta última ya no hay transición superconductoras.

La solución sólida  $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  presenta en  $x = 0.3$  un comportamiento no metálico desde 250 K, a pesar de que aun presenta transición superconductoras (fig. 26).

Para la solución sólida  $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  cuando  $x \leq 0.4$  existe comportamiento metálico y transición superconductor. Para el caso de  $x = 0.5$  se manifiesta unicamente el comportamiento no metálico (fig. 28).

En el caso de  $Sm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  desde valores pequeños de  $x$  (0.2) se presenta una transición metal-no metal. En los casos de  $x = 0.4$  y 0.5 no existe comportamiento metálico ni transición superconductor (fig. 27).

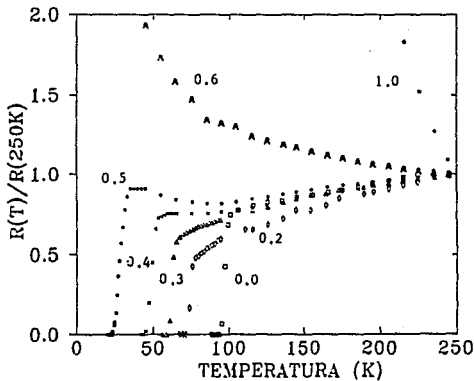


Figura 24. Resistencia normalizada para la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .



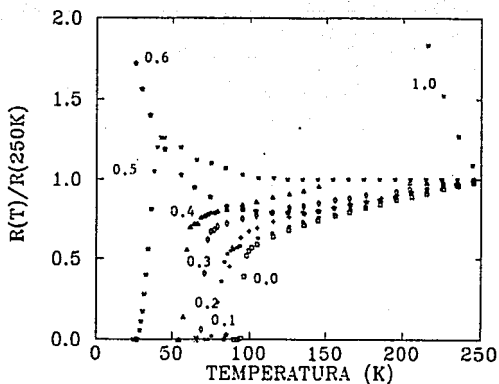


Figura 25. Resistencia normalizada para la solución sólida  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

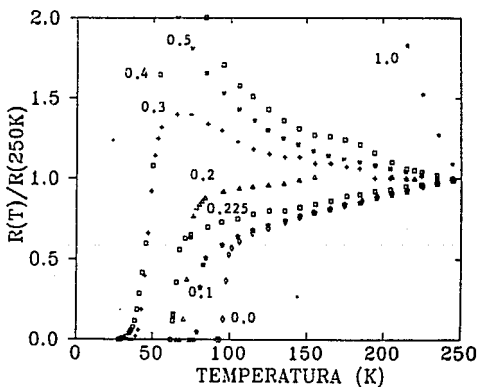


Figura 26. Resistencia normalizada para la solución sólida  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

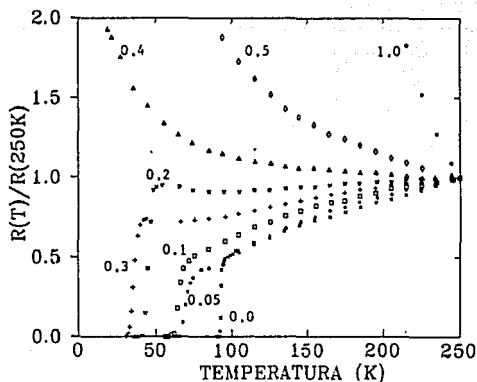


Figura 27. Resistencia normalizada para la solución sólida  $Sm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ .

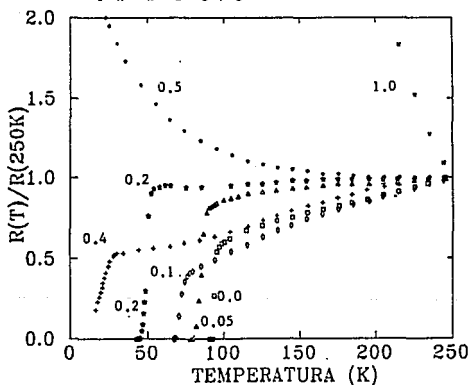


Figura 28. Resistencia normalizada para la solución sólida  $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ .

En todos los casos hallamos una disminución del comportamiento metálico y una transición hacia un sistema aislante conforme aumenta la cantidad de praseodimio ( $x$ ) sustituyente. La tendencia es general aunque hubo algunos valores de  $x$  donde no se siguió y creemos se debe esencialmente a la no muy buena calidad de estas esporádicas muestras.

Una forma sencilla de visualizar esto es observar las gráficas de  $R(155K)/R(250K)$  en función de la cantidad de praseodimio  $x$  (figs. 29-33). Aunque tales gráficas no muestran una tendencia cuantitativa clara, nos sirven para observar una tendencia cualitativa. Se ha graficado también el ajuste lineal correspondiente con el único propósito de observar la tendencia. En todos los casos, se observa un aumento gradual de la resistencia conforme aumenta  $x$ . Para  $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Sm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  esta tendencia es muy notoria (figs. 31 y 32).

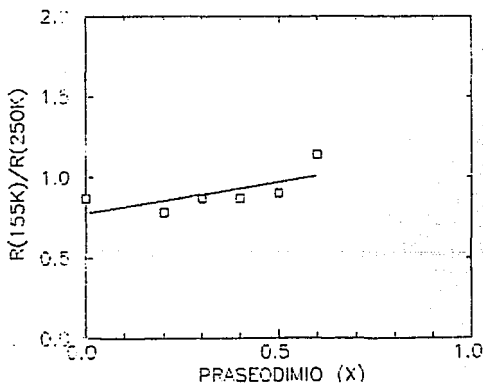


Figura 29.  $R(155K)/R(250K)$  en función de  $x$  para  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

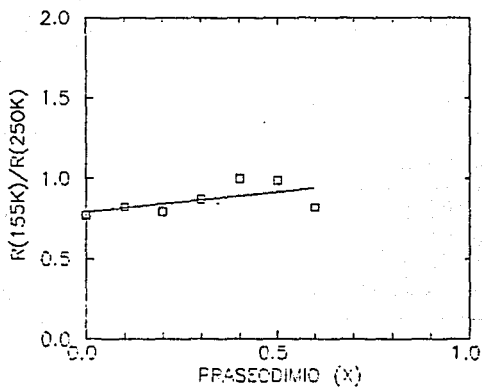


Figura 30.  $R(155K)/R(250K)$  en función de  $x$  para  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

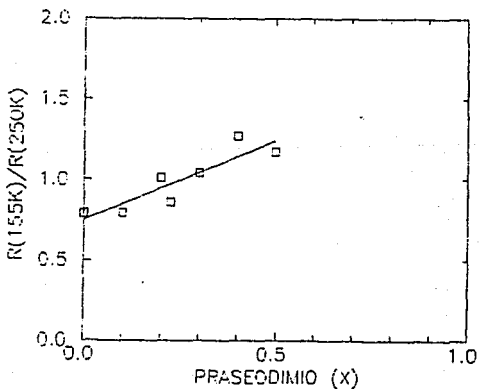


Figura 31.  $R(155K)/R(250K)$  en función de  $x$  para  $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

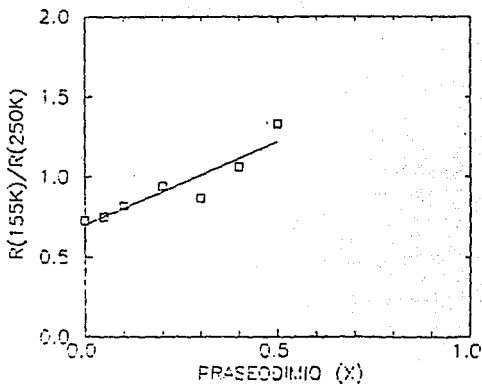


Figura 32.  $R(155K)/R(250K)$  en función de  $x$  para  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

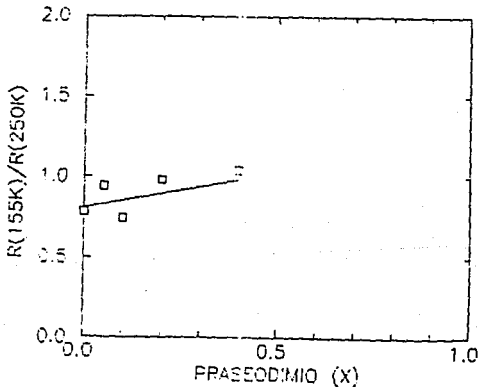


Figura 33.  $R(155K)/R(250K)$  en función de  $x$  para  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

### 3.2 Estado superconductor y Temperatura crítica

Sin duda alguna uno de los resultados más interesantes de nuestro estudio es la dependencia de la temperatura crítica con respecto a  $x$  (praseodimio) para las soluciones sólidas estudiadas.

Como era de esperarse, hallamos una disminución de la  $T_c$  conforme aumenta la cantidad de praseodimio en prácticamente todos los sistemas estudiados  $Ln_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ln = Y, Ho, Er, Sm$  y  $Gd$ ). En la tabla III comparamos las temperaturas críticas del sistema  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtenidas por nosotros y por otros grupos de trabajo.

El sistema  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ha sido bastante estudiado y nuestros resultados coinciden razonablemente con los reportados.

Los demás sistemas no han sido estudiados ampliamente. Muy recientemente han sido reportadas las propiedades del sistema  $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (46,47) cuyos resultados difieren ligeramente de los nuestros pero finalmente coinciden en afirmar que la depresión de la  $T_c$  es mayor que en la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Tabla III. Valores de Tc obtenidos en este trabajo y comparados con los de otros grupos.

x	Nosotros	J.K.Liang <sup>43</sup>	A.P.Gonçalves <sup>41</sup>	Chan-Soo-Jee <sup>40</sup>
0.0	92.8	89.7	92.6	93*
0.1	—	78.0	88.6	83
0.2	71.3	—	76.4	73
0.25	—	62.6	—	—
0.3	58.4	—	60.5	55
0.375	—	45.1	—	—
0.4	43.3	—	44.0	45
0.5	21.9	25.0	28.7	23
0.6	0.0	—	0.0	0
0.75	—	0.0	0.0	0

\* Valores extrapolados y expresados como el 10% de la resistencia normal

En la tabla IV presentamos nuestros resultados de  $T_c$  con respecto a  $x$ .

Tabla IV: Temperaturas críticas (K) para las soluciones sólidas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

x	Ln				
	Y	Er	Ho	Gd	Sm
0.0	92.8	92.4	93.7	92.8	91.8
0.05	—	—	—	79.0	65.8
0.1	—	84.0	77.6	69.0	58.3
0.2	71.3	73.7	68.0	43.4	39.0
0.225	—	—	62.0	—	—
0.3	58.4	66.7	36.5	—	31.1
0.4	43.3	55.0	28.1	18.0	0.0
0.5	21.9	24.8	0.0	0.0	0.0
0.6	0.0	0.0	—	—	—
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Los valores de  $T_c$  menores a 20 K fueron determinados por medidas de susceptibilidad magnética,  $T \geq 3.75$  K. Nota c.

La tendencia es más clara en las gráficas de  $T_c$  vs  $x$  presentadas a continuación (figs. 34-38).



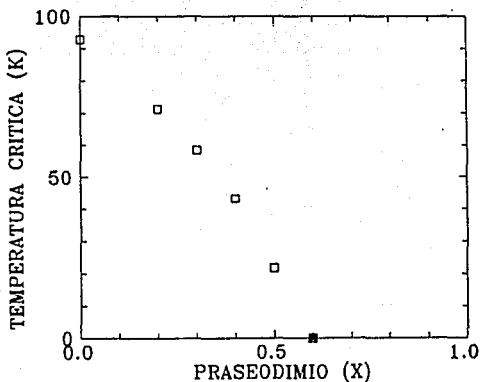


Figura 34. Temperatura crítica en función de la cantidad de praseodimio (■) para la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Los puntos marcados con x no se consideran en el ajuste (Ver texto).

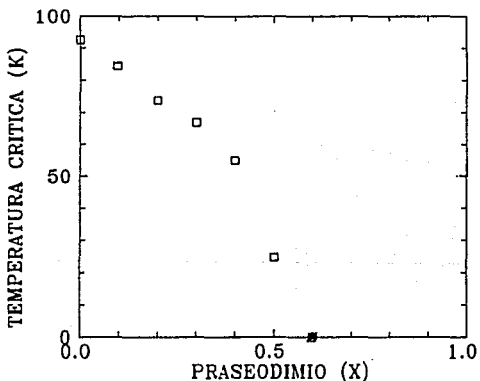


Figura 35. Temperatura crítica en función de la cantidad de praseodimio (■) para la solución sólida  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Los puntos marcados con x no se consideran en el ajuste (Ver texto).

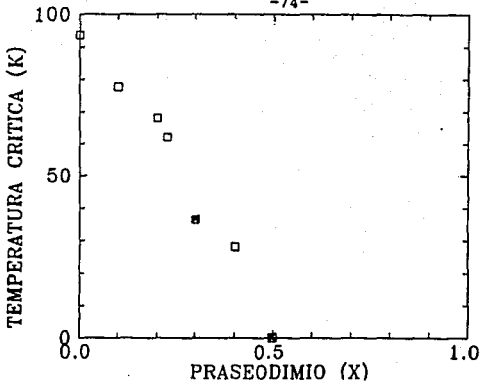


Figura 36. Temperatura crítica en función de la cantidad de praseodimio (x) para la solución sólida  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Los puntos marcados con x no se consideran en el ajuste (Ver texto).

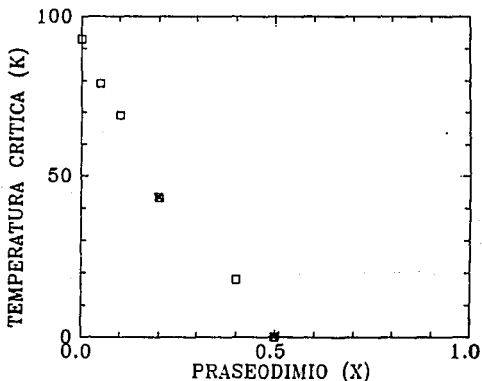


Figura 37. Temperatura crítica en función de la cantidad de praseodimio (x) para la solución sólida  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Los puntos marcados con x no se consideran en el ajuste (Ver texto).

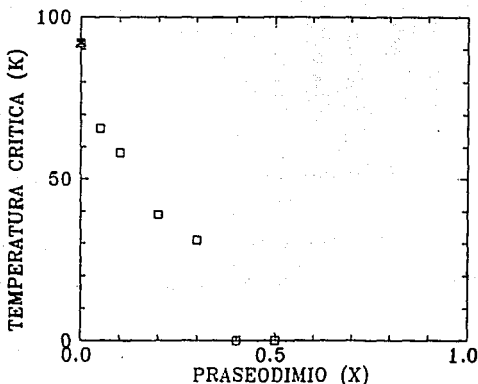


Figura 38. Temperatura crítica en función de la cantidad de praseodimio ( $x$ ) para la solución sólida  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Los puntos marcados con  $x$  no se consideran en el ajuste (Ver texto).

Resulta evidente que la composición ( $x$ ) de praseodimio donde la  $T_c$  se hace cero depende del Ln empleado. La velocidad de caída de la  $T_c$  también varía. Mientras que para  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  la  $T_c$  disminuye suavemente, para  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  lo hace bruscamente. Tomemos como comparación los valores de  $T_c$  para  $x = 0.1$ . Las diferencias son notorias. Para Ln = Sm es 58.3 la  $T_c$ , para Gd es 69, para Ho es 77.6 y para Er es 84.0.

Resulta clara la dependencia de la rapidez de caída de la  $T_c$  con respecto al Ln empleado. No obstante, no es obvio cual de los parámetros característicos de cada Ln es el que influye primordialmente.

### 3.2.1 Determinación de la concentración crítica $x_c$

Para determinar la concentración de praseodimio ( $x$ ) donde la  $T_c$  se hace cero ( $x$  crítica) hemos hecho las siguientes suposiciones:

a) La rapidez de disminución de la  $T_c$  nos indica cuál sistema se hará no superconductor primero que los demás. En nuestro caso el sistema con Sm tendrá la  $x$  crítica más baja y el sistema con Er la  $x$  crítica más alta.

b) Los sistemas que hasta 3.75 K no hayan manifestado transición superconductor o no presenten indicios de iniciarla se considerarán con  $T_c = 0$ .

c) Cualquiera que sea la forma de ajuste matemático de la tendencia, ésta no puede ser tal que nos indique  $T_c$  mayor que 0 en  $x$  mayores a las que nosotros medimos como no superconductoras.

d) Los sistemas  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  presentan claramente una tendencia parabólica (figs. 34 y 35). El sistema  $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  también puede incluirse aquí (fig. 36).

e) Los demás sistemas por tener un menor número de valores de  $x$  no permiten establecer con seguridad que tipo de comportamiento se sigue. Los ajustes para una línea recta no son mucho mejores que los ajustes para una parábola.

f) En base a lo anterior suponemos un comportamiento de tipo parabólico de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T_c = -ax^2 + b$$

g) Sólo los puntos de estas gráficas que no caigan visiblemente dentro de la tendencia parabólica escogida no serán considerados en el ajuste. Tales puntos han sido marcados en las figuras 34-38.

Los valores de  $x$  crítica extrapolados se muestran en la tabla V.

Ln	Y	Er	Ho	Gd	Sm
x	0.57	0.60	0.48	0.45	0.40

Tabla V. Cantidad de praseodimio ( $x$ ) donde la  $T_c$  se hace cero para los distintos lantánidos (Ln) empleados en las soluciones sólidas  $Pr_x Ln_{1-x} Ba_2 Cu_3 O_7$ .

### 3.2.2 Tendencias de $x_c$ en función del lantánido.

Como una primera aproximación hemos graficado  $x_c$  en función del número de electrones 4f de los Ln empleados (fig. 39). Hemos añadido también el valor reportado para el sistema  $Nd_{1-x} Pr_x Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$  (45) que ajusta razonablemente con la tendencia de nuestros resultados.

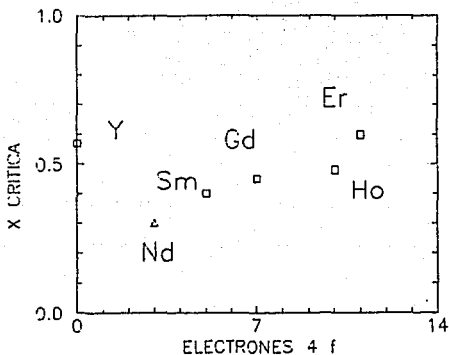


Figura 39.  $X_c$  en función del número de electrones 4f de los  $Ln(0)$ .  $\Delta$  se tomó de la referencia 44.

Aquí debemos recordar las características de los orbitales 4f de los lantánidos. Para los lantánidos que se encuentran a la izquierda de la tabla periódica los orbitales 4f se encuentran más difusos que los orbitales de los elementos hallados más a la derecha. Este es el fenómeno de contracción lantánida. Se ha propuesto la interacción de los orbitales 4f de Ln con los planos Cu-O. En presencia de Praseodimio otras tierras raras magnéticas pueden interactuar con los planos conductores de CuO (46).

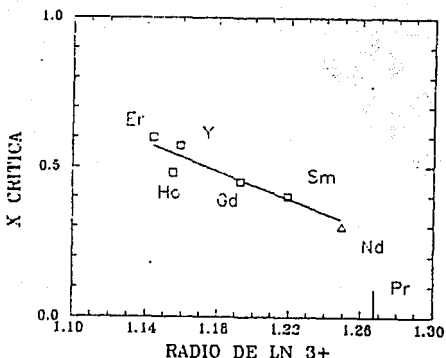


Figura 40.  $X_c$  en función del radio iónico de Ln 3+ (58) en Å.  
Δ se tomó de la referencia 44.

Otro resultado importante es obtenido al observar el comportamiento de  $x_c$  en función del radio iónico trivalente del lantánido (55) (fig. 40). En esta gráfica observamos que a mayor radio iónico la  $T_c$  decrece más rápidamente. Nuevamente incluimos los datos de la referencia 44. La gráfica incluye una recta que muestra la tendencia para nuestros valores experimentales.

Hemos gráficado también la  $x_c$  en función del volumen de la celda precisamente en esa  $x_c$  (fig. 41). La dependencia del volumen es clara. Cuanto más pequeña es la celda de la  $x$  crítica, la  $x_c$  es mayor. Esto es, celdas pequeñas nos dan  $x_c$  mayores. Nuevamente los datos de Koyama et al (44) conciden con nuestros valores. No debe extrañarnos el no ajuste del sistema  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Debemos recordar el comportamiento cristalográficamente anómalo de esta solución sólida.

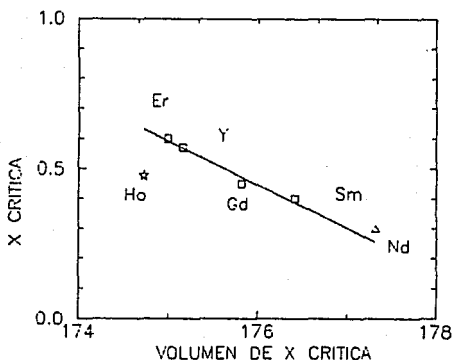


Figura 41.  $x_c$  en función del volumen de la celda con  $x_c$ . Volumen en Å<sup>3</sup>.  $\Delta$  se tomó de la referencia 44.

Hasta aquí hemos presentado las propiedades de transporte eléctrico y estructurales, las cuales hemos relacionado sencillamente con el Ln empleado. En el siguiente capítulo presentaremos las conclusiones de este estudio.



## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este último capítulo presentamos las conclusiones más importantes respecto a nuestro trabajo en los siguientes aspectos:

- La relevancia de la técnica alternativa de síntesis usada.
- El efecto de la sustitución de praseodimio en las propiedades estructurales de los compuestos.
- Las propiedades de transporte eléctrico.
- La ocurrencia de superconductividad.

#### Síntesis

La técnica de pirólisis de citratos metálicos presenta notables ventajas con respecto al método convencional de reacción en estado sólido. Uno de los mayores éxitos es la síntesis de la fase pura  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en un tiempo de 3 días. Este resulta un tiempo corto en comparación con los largos tiempos de reacción -incluso del orden de semanas- reportados por algunos autores. En los casos de las fases  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  los difractogramas muestran fases puras y temperaturas críticas superiores a 90 K.

Contamos así con una técnica confiable que nos ha permitido realizar la síntesis de las soluciones sólidas bajo estudio en condiciones equivalentes. Los resultados que han sido presentados son reproducibles.

### Efecto cristalográfico de la sustitución de Pr en $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

En lo que respecta a las propiedades cristalográficas hallamos en todas las soluciones sólidas un aumento persistente y congruente en el parámetro  $a$ . Para los ejes  $b$  y  $c$  el incremento es más suave o no lo hay. Debemos recordar de la figura 5, que en el eje  $b$  se encuentran las cadenas Cu-O. Este enlace es bastante fuerte y no resulta energéticamente conveniente separar estos átomos.

Es razonable esperar un incremento del volumen en las celdas al incrementar la cantidad de praseodimio sustituyente, ya que el praseodimio es un catión más grande que el Ln al que sustituye. Este efecto fue observado. No obstante, para  $x$  pequeñas algunos sistemas solubilizan praseodimio sin un cambio detectable en volumen. Parecería que las celdas con Ln disminuyen su tamaño como contraposición al aumento provocado por las celdas con Praseodimio.

### Efecto de la sustitución de Pr en $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , en las propiedades de transporte eléctrico

Las propiedades de transporte se vieron notablemente afectadas por la cantidad de praseodimio sustituyente. Observamos una transición gradual de comportamiento metálico a no metálico al aumentar  $x$ . La concentración crítica donde desaparece la transición superconductor, no es necesariamente la misma donde el material presenta la transición de comportamiento metálico a no metálico.

### Ocurrencia de superconductividad

El resultado más importante hallado en este estudio es la dependencia de  $X_c$  con respecto al Ln empleado. Encontramos una dependencia de la  $X_c$  con respecto al radio iónico  $\text{Ln}^{3+}$ , el número de electrones  $4f$  y el volumen de la celda unitaria a la

concentración crítica. Cuanto mayor es el radio iónico más rápida es la depresión de la Tc. A un mayor número de electrones 4f la Xc aumenta. Esto nos indica que el Ln desempeña una función importante en la supresión de la superconductividad y del comportamiento metálico. El origen de este comportamiento puede ser la formación de estados híbridos Pr-4f, O-2p y O-2p de naturaleza compleja.

### Perspectivas

Una posible continuación de este trabajo sería el estudio del efecto de la presión en la Tc para todos estos sistemas. Esto nos proporcionaría información sobre el traslape de orbitales 4f de Ln con orbitales vecinos como O 2p y Cu 3d. Tales experimentos se han realizado en la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  concluyéndose que el traslape de orbitales es importante. De la misma manera podríamos obtener información útil de espectroscopías electrónicas.

El estudio del enlace químico en este tipo de compuestos proporcionaría las bases para una interpretación teórica de los resultados experimentales aquí determinados.

En nuestras investigaciones determinamos que a Xc grandes, corresponden celdas de volúmenes pequeños. Esto es consecuencia del radio iónico de  $Ln^{3+}$ . Esta dependencia nos lleva a cuestionarnos sobre el papel que jugaría un catión  $M^{3+}$  más pequeño que cualquier tierra rara  $Ln^{3+}$ .

Debido a esta dependencia, resultaría interesante estudiar las propiedades de sistemas tales como  $Ln_{1-x-y}Sc_yPr_xBa_2Cu_3O_7$ .  $Sc^{3+}$  es un catión pequeño (1.010 Å, N.C. VIII) que se podría contraponer a los efectos cristalográficos del  $Pr^{3+}$ . Debemos recordar nuevamente los efectos de presión interna que se buscaron en los principios del estudio de la superconductividad de alta temperatura crítica y

que condujeron al descubrimiento del fenómeno en el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

En las muestras realizadas en este trabajo pueden realizarse diversos experimentos: medición de susceptibilidad magnética, termopotencia, determinación de propiedades en el estado superconductor (longitud de coherencia, campo magnético crítico) y diversas espectroscopías electrónicas y fonónicas.

Actualmente en nuestro laboratorio estamos trabajando en la medición de susceptibilidad magnética pero aún no contamos con todos los resultados ni el análisis completo de los mismos. Por esta razón no fueron incluidos en esta tesis.

Esperamos que los resultados experimentales de este trabajo sirvan como base para diseñar nuevos experimentos y modelos que ayuden a comprender este interesante problema de la superconductividad de alta temperatura crítica.

**Bibliografia.**

- 1.- J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z.Phys.B. 64, 189 (1986)
- 2.- M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gau, Z.J Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys.Rev.Lett. 58,908 (1987)
- 3- H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27, L209 (1988).
- 4- Z.Z.Sheng y A.Herman. Nature 332, 138 (1988).
- 5- a) E.A.Lynton, Superconductivity (Chapman & Hall, London, 1969).  
b) M.Tinkham, Introduction to Superconductivity (Pergamon, Oxford, 1978).  
c) Ch.Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, 6th edition.
- 6- H.C.Krupka, A.L.Giorgi, N.H.Krikorian y E.G.Szklarz. J.Less-Common Met 19, 113 (1969).
- 7- a) G.F.Hardy y J.K.Hulm. Phys. Rev. 87, 884 (1953).  
b) B.T.Matthias, T.H.Geballe, S.Geller y E.Corenzwit. Phys. Rev. 95, 1435 (1954).  
c) G.Arrhenius, E.Corenzwit, R.Fitzgerald, G.W.Hull Jr., H.L.Luo, B.T.Matthias y W.H.Zachariasen. Proc. Natl. Acad. Sci. US 61, 621 (1968).  
d) J.R.Gavaler Appl.Phys Lett. 23, 480 (1973).  
e) J.Willbrand & W.Sclump, Z.Metallkd. 66, 714 (1975).
- 8- J.A.Willson et al. Rep. Prog. Phys. 24, 117 (1975).
- 9- R.Chevrel, M.Sergent, M.Frigent. J. Solid St. Chem 1, 515 (1971).
- 10- B.T.Matthias, M.Marezio, E.Corenzwit, A.S.Cooper y H.E.Barz. Science 175, 1465 (1972).
- 11- S.Subramanyam y Hemamalini Naik in The Metallic and Non-Metallic States of Matter, P.P.Edwards y C.N.R.Rao (ed.), p.185 (Francis & Taylor, London, 1985).
- 12- J.B.Torrance. Acc. Chem Res. 12, 79 (1979).  
TTF: 2 2' 5 5' Tetrafulvaleno  
TCNQ: 7 7 8 8 Tetraciano para-quinodimetano.

- 13- W.A.Little. *Phys.Rev. A* 114, 1416 (1964).
- 14- a) P.Hagenmuller. Les bronzes oxygénés. in *Prog. Solid St. Chem.* 5, 71 (1971).  
b) J.P.Doumerc, M.M.Pouchard y P.Hagenmuller in *The Metallic and Non-Metallic States of Matter*, P.P.Edwards y C.N.R.Rao (ed.), p.287 (Francis & Taylor, London, 1985).
- 15- D.C.Johnston, H.Prakash, W.H.Zacahariasen, R.Viswanatan. *Mater. Res. Bull.* 8, 777 (1973).
- 16- A.W.Sleight, J.L.Gillson y P.E.Bierstedt. *Solid St. Comm.* 17, 27 (1975).
- 17- J.B.Goodenough. *Metallic oxides in Prog. Solid St. Chem.* 5, 145 (1971).
- 18- N.Nguyen, F.Studer y B.Raveau. *J.Phys. Chem Solids.* 44, 389 (1983).
- 19- a) R.J.Cava, B.Batlog, J.J.Krajewsky, R.C.Farrow, L.W.Rupp Jr., A.E.White, K.T.Short, W.F.Peck, Jr. y T.Y.Kometami. *Nature* 332, 814 (1988).  
b) D.G.Hinks, B.Dabrowsky, J.D.Jorgensen, A.W.Mitchell, D.R.Richards, Shiyou Pei y Donglu Shi. *Nature* 333, 836 (1988).
- 20- H.Takagi, S.Uchida y Y.Tokura. *Phys. Rev. Lett.* 62, 1197 (1989).
- 21- M.J.Rosseinsky et al, *Phys. Rev. Lett.* 66, 21, 2830, (1991)
- 22.- J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace and Ivan K.Schuller, *Phys.Rev.B* 36,7;3608-3616 (1987).
- 23.- A.F. Wells "Structural Inorganic Chemistry", Oxford (1975)
- 24.- S. Whittingham, *MRS Bull.* XV, 8 ,40 (1990)
- 25.- Y.Tokura, J.B.Torrence, T.C.Huang and A.I.Nazzal, *Phys.Rev.B.* 38, 10, 7156-7159, (1988).
- 26.- A.R. West "Solid State Chemistry", Wiley & Sons (1984)
- 27.- J.M.Tarascon, P.B.Barboux, B.G.Bagley, L.H.Greene and G.W.Hull, *Material Science and Engineering*, B1(1988) 29-36
- 28.- *MRS Bull* vol XIV,12 (1989) y vol XV, 1 (1990)

- 29.- G. Tavizón. Tesis de maestría. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. 1991.
- 30.- a) D.H.Blank, H.Kruidhof and J.Flokstra, J.of.Phys.D: Applied Physics, 27, 226 (1988)  
b) Chung-Tse and Bruce Dunn, J.Am.Ceram.Soc. 70 (12) C-375 - C-377. (1987)
- 31.- L.M.Falicov, La estructura electrónica de los sólidos OEA
- 32.- Castellan, Fisicoquímica, Addison Wesley Iberoamericana México (1986)
- 33.- A.W. Sleight, Science, Vol 242 1519-1527 (1988)
- 34.- C.N.R, Rao y R.Gopalakrishnan, New directions in Solid State Chemistry, Cambridge U.P., Cambridge, 1989
- 35.- L.Soderholm, K.Zhang, D.G.Hinks, M.A.Beno, J.D.Jorgensen, C.U.Segre and Ivan K.Schuller, Nature (London) 328, 604(1987)
- 36.- X.X.Tang, A.Manthiram and J.B.Goodenough, Physica C 164 (1989) 574-580
- 37.- L.Soderholm y G.L.Goodman, J.of Solid State Chem.81 121-128 (1989) y referencias ahí citadas.
- 38.- J.Fink, N.Nücker, H.Romberg, M.Alexander, M.B.Maple, J.J.Neumeier and J.W.Allen, Phys.Rev.B. 42,7,4823 (1990)
- 39.- Neumeier, Maple and Torikachuil, Physica C 156, 574-578 (1988)
- 40.- Chan-Soo Jee et al, Solid State Commun. 69, 4, 379-384.(1989)
- 41.- A.P.Gonçalves, I.C.Santos, E.B.Lopes, R.T.Henriques and M.Almeida, M.O.Figueiredo, Phys.Rev.B. 37, 13, 7476 (1989)
- 42.- A.Matsuda, K.Kinoshita, T.Ishii, H.Shibata, T.Watanabe and T.Yamada, Phys.Rev.B. 38, 4, 2910-2913 (1988)
- 43.- J.K.Liang, X.T.Xu, S.S.Xie, G.H.Rao, X.Y.Shao and Z.G.Duan, Z.Phys.B. Condensed Matter 69, 137-140 (1987).
- 44.- M.E.López-Morales, D.Ríos-Jara, J.Tagüña, R.Escudero, S.La Placa, A.Bezinge, V.Y.Lee, E.M.Engler and P.M.Grant, Phys.Rev.B. 41 6655 (1990).
- 45.- K.Koyama, Y.Suzuki and S.Noguchi, Jap.J.Appl.Phys. 27, 10, 1862-1866 (1988)
- 46.- Z.Tomkowicz et al. Physica C 174 (1991) 71-80

- 47.- I.Das, Physica C 173 (1991) 331-336
- 48.- J.M.Tarascon et al. Novel SC(1987), p.705
- 49.- J.D.Jorgensen et al. Phys.Rev.B. 36, 3608(1987)
- 50.- A.Reller et al, "Alternate Structure for Y123" IBM Zürich preprint.
- 51.- J.E.Greedan et al. Phys.Rev.B 35 8770(1987)
- 52.- G.W.Crabtree et al, Phys.Rev.B 36. 4021 (1987)
- 53.- T.Yamada et al, MRS Anaheim Symp (1987), p.119
- 54.- J.W.Lynn et al, Phys.Rev.B. 36, 2374 (1987)
- 55.- M.P.Maple et al. Novel S.C.,389 (1987)
- 56.- S.I.Lee et al. Appl.Phys.Lett. 51, 282(1987)
- 57.- H.C.Ku et al. MRS Anaheim Symp,177 (1987)
- 58.- R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976)
- 59.- I.Felner et al, Phys.Rev.B. 40, 6739 (1989)

#### Notas

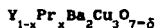
- a) La presente introducción se apoyó en notas tomadas durante la 3ª Escuela Corta de Superconductividad realizada en San Luis Potosí del 2 al 5 de julio de 1991. Agradezco el apoyo recibido del Dr José Luis Morán del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y del Dr Roberto Escudero del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para asistir a tal curso.
- b) Agradecemos la realización de la figura a Olivia Robles, diseñadora gráfica.
- c) Agradecemos las medidas de susceptibilidad magnética al M en C Francisco Morales y al Dr Roberto Escudero.



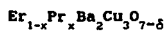
APENDICE 1.

Parámetros estructurales  
de las soluciones sólidas  $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   
( Ln = Y, Er, Ho, Sm y Gd )

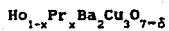
Los valores de a, b y c se encuentran dados en Å los valores de volumen en Å<sup>3</sup>.



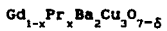
x	a	b	c	Volumen
0.0	3.827	3.888	11.645	173.28
0.2	3.826	3.890	11.665	173.62
0.3	3.828	3.934	11.678	174.04
0.4	3.834	3.892	11.682	174.31
0.5	3.839	3.899	11.688	174.93
0.6	3.844	3.900	11.702	175.45
1.0	3.861	3.907	11.722	176.81



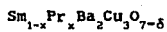
x	a	b	c	Volumen
0.0	3.825	3.884	11.653	173.15
0.1	3.821	3.886	11.667	173.19
0.2	3.825	3.888	11.637	173.05
0.3	3.826	3.892	11.692	174.11
0.4	3.832	3.896	11.681	174.40
0.5	3.831	3.894	11.675	174.19
0.6	3.845	3.895	11.665	174.72
1.0	3.861	3.907	11.722	176.81



x	a	b	c	Volumen
0.0	3.828	3.890	11.681	173.90
0.1	3.821	3.894	11.691	173.95
0.2	3.822	3.892	11.670	173.58
0.225	3.830	3.893	11.662	173.88
0.3	3.845	3.891	11.666	174.53
0.4	3.828	3.888	11.681	173.84
0.5	3.842	3.898	11.698	175.18
1.0	3.861	3.907	11.722	176.81



x	a	b	c	Volumen
0.0	3.841	3.901	11.702	175.34
0.05	3.838	3.900	11.695	175.06
0.1	3.842	3.902	11.698	175.39
0.2	3.842	3.904	11.700	175.54
0.4	3.850	3.900	11.694	175.59
0.5	3.850	3.901	11.705	175.78
1.0	3.861	3.907	11.722	176.81



x	a	b	c	Volumen
0.0	3.849	3.911	11.729	176.55
0.05	3.848	3.908	11.727	176.37
0.1	3.850	3.909	11.725	176.44
0.2	3.850	3.906	11.705	176.03
0.3	3.849	3.905	11.723	176.20
0.4	3.851	3.904	11.722	176.24
0.5	3.856	3.910	11.716	176.59
0.6	3.855	3.909	11.699	176.28
1.0	3.861	3.907	11.722	176.81

## AGRADECIMIENTOS FINALES

Me he reservado esta última hoja para agradecer, dedicar y mencionar a mi manera a los que de alguna u otra forma tienen alguna relación conmigo. Agradezco el invaluable apoyo que me brindaron mis compañeros de la Facultad de Química: Aida ("mi amor, mi cómplice y todo"), Gilberto, Federico, Héctor, Richie, Nidia (que me prestó el primer disco de Silvio Rodríguez que escuché), Caloca y Margarita. A los camaradas del Consejo Estudiantil Universitario (CEU) que en un arrebato de entusiasmo y onirismo postmodernista me propusieron para Consejero Universitario. Por supuesto, también por la huelga de 1987. A mis compañeros estudiantes del Instituto de Investigaciones en Materiales, esperando que salgan algún día de esa prisión que se llama tesis. Reconozco la desinteresada ayuda que me brindaron en el manejo del equipo de laboratorio. Agradezco a Emilio Orgaz porque me ayudó bastante, además porque también es cuate. Debo mencionar también a todos aquellos que aunque no hicieron nada por esta tesis, hicieron o han hecho mucho por mí. El gato, el naranjo, el maso, el colchón y Raymundo son excepciones de lo anterior pero son mis cuates y hay que mencionarlos. Juan Luis y Gilberto también son mis cuates, pero hay que mencionarlos aparte. Porque son una realidad aparte. A Olivia, que me ha brindado su desinteresada amistad y ayuda y que también es parte de esa realidad. O sea, como reza en un disco de los Stones "a todos aquellos a quienes el amor de los dioses hace jóvenes". Finalmente para aquellos de quienes he aprendido muchas cosas valiosas: Esteban Hassam y el Prof. Camilo Ramírez.