Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Efecto del cloro en el transporte eléctrico del cerámico superconductor de alta Tc La2-xSrxCuO4-y-deltaCly

Acha, Carlos

1993

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Acha, Carlos. (1993). Efecto del cloro en el transporte eléctrico del cerámico superconductor de alta Tc La2-xSrxCuO4-y-deltaCly. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2572_Acha.pdf

Cita tipo Chicago:
Acha, Carlos. "Efecto del cloro en el transporte eléctrico del cerámico superconductor de alta Tc La2-xSrxCuO4-y-deltaCly". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1993.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2572_Acha.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Efecto del cloro en el transporte eléctrico del cerámico superconductor de alta T_c $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y-\delta}Cl_y$.

Carlos Acha

Director de Tesis

Dr. Francisco de la Cruz

Lugar de Trabajo

Laboratorio de Bajas Temperaturas, U.B.A.

Depto. Física del Sólido (Sede Central), C.N.E.A.

Tesis
2572
ej 2

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

Abril de 1993

A Grace y Francisco

por estar muy cerca

Indice

Agradecimientos

Resumen vi

Abstract vii

Publicaciones viii

1 INTRODUCCION 1

1.1 Breve historia de la Superconductividad 1

1.2 Plan de Tesis 2

1.3 Propiedades del Estado Normal 3

1.4 Transporte Eléctrico 8

2 EL CERAMICO $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ 16

2.1 Algo de Historia 16

2.2 Estructura cristalina 16

2.3 Resistividad eléctrica 20

2.4 Efecto de la variación de x y de δ en $\rho(T)$ para el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ 22

2.5 Algunos factores que alteran T_c 24

3 TECNICAS EXPERIMENTALES 27

3.1 Muestras 27

3.2 Equipo de Medición 28

3.3 Medición 32

4 EL CERAMICO $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y-\delta}Cl_y$ 34

4.1 Introducción 34

4.2 Síntesis . . 36

4.3 Difracción de Rayos X (DRX) 36

4.4 En qué posición se ubica el Cl ? 39

4.5 Homogeneidad 41

4.6 Degradación Atmosférica 42
4.7 Repetibilidad de las Síntesis 45
4.8 Propiedades Superconductoras 48

5 RESULTADOS **56**

5.1 $\rho(T)$ para x =0.065 e y =0.03 variando el contenido de oxígeno δ . 56
5.2 $\rho(T)$ para x =0.065 e y variable 59
5.3 $\rho(T)$ para x =0.1 e y variable 59
5.4 $\rho(T)$ para x=0.2 e y variable 59

6 DISCUSION **63**

6.1 Marco Teórico 63
6.2 Variación de la densidad de portadores n con el Cl 63
6.3 Variación del desorden estructural con el Cl 66
6.4 Efecto de la variación de δ para x=0.065 e y=0.03 74

7 CONCLUSIONES **77**

Agradecimientos

Resulta difícil para mi encontrar alguna obra humana que sea claramente el fruto del trabajo de una sola persona. Mi impresión es que aún en las realizaciones donde figura un solo autor suelen colaborar, de una forma u otra, muchas personas que conforman el entorno y parte de las vivencias del creador. Salvando las distancias, esta Tesis no es una excepción. Es el resultado de la colaboración y del esfuerzo de muchos orientado hacia un fin común.

En primer lugar quiero agradecerle a "Paco" de la Cruz, quien además de dirigir y orientar a buen puerto este trabajo a pesar de los 1600 Km de distancia, logró transmitirme su entusiasmo y dedicación por la física. Su apoyo estuvo siempre presente, en particular en las numerosas visitas de trabajo, tanto por su parte en Buenos Aires como nuestra en el CAB, donde brindó las facilidades de su laboratorio y su experiencia para resolver los problemas que se iban presentando.

A Mary Benyacar también quiero agradecerle la Dirección desde Buenos Aires y frente al CONICET de este tabajo, y es solo por cuestiones burocráticas que su nombre no figura aquí como responsable. La idea de halogenar los SATC es suya y resultó muy estimulante discutir los resultados que iban surgiendo bajo la óptica de su experiencia y del entusiasmo con que encara su trabajo.

Con Vicky he discutido la mayoría de los resultados y la interpretaciones de esta Tesis. Me ayudó a resolver los problemas de campo, ahí donde se planeaban y realizaban los experimentos. Siempre estuve muy a gusto trabajando en su laboratorio, y tanto la realización de este trabajo como el buen funcionamiento del laboratorio fueron sus preocupaciones. Suyo es el mérito de que en BT Buenos Aires actualmente se esté trabajando en física.

A Griselda quiero agradecerle "las cloradas", ya que fué su mano la que sintetizó los materiales estudiados en esta Tesis. Los espéctros de DRX y su análisis, así como los estudios por EDAX fueron realizados esencialmente por ella. Su preocupación por entender y controlar la calidad de las muestras fué permanente y su predisposición fué importante para poder avanzar a través de las dificultades que iban apareciendo.
A Gabriela quiero agradecerle las discusiones acerca de las propiedades de las muestras, en particular sobre sus características como cerámicos, y el interés y el apoyo que brindó en numerosas ocasiones.
También quiero mencionar a Estela, quien mostró siempre interés y colaboró en discusiones sugiriendo la lectura de publicaciones relevantes para este trabajo.

Con Pablo hemos compartido muchos momentos, dos escuelas IB-CONICET, Congresos, un Workshop, el armado de equipos, mediciones y numerosas discusiones que hicieron de la vida de *becario* un tránsito agradable y fructífero.

Los técnicos de BT han sido esenciales para la realización de esta Tesis. Ellos aportaron dos de los tres líquidos esenciales para las bajas temperaturas: el nitrógeno y el helio; el café solían hacerlo otros!. A Diego quiero agradecerle su capacidad para resolver problemas y las muchas ganas que pone en su trabajo. A Dante le debo muchos de los maquinados y algunos buenos chistes... Como no mencionarlo al Carlitos que aportó la electrónica necesaria en el momento justo y también a Claudio que tomó la posta en el último tiempo. A Eduardo, el ingeniero en jefe, le agradezco su enfoque concreto y práctico que agilizó la resolución de las dificultades que fueron apareciendo.

A los nuevos del Laboratorio les agradezco sus ganas de impulsar la física experimental. A Gabriel y Hernán les agradezco ese entusiasmo contagioso que han sabido mostrar al adentrarse con los SATC y a Laura y Ariel el haber realizado junto conmigo ciertas partes de esta Tesis. A Martin, aunque forastero, siempre presente, le agradezco su ayuda con el *Latex*.

La gente de BT Bariloche merece un agradecimiento especial. Ellos compartieron su tiempo y equipos y brindaron una grata hospitalidad en mis numerosas visitas al CAB. En particular quiero agradecerle a Maria Elena todo su empuje en las escuelas IB-CONICET y su preocupación por mejorar la calidad de la física en el país, y a Carlos, Ricardo, Daniel, Eduardo, Hugo y Hernán su cercanía y participación.

A los amigos, Oski, Robert & Gaby, María & Andrés, Mariana & Daniel, les agradezco el apoyo y el haberse animado a preguntar algo de física!.

A Cali y Amilcar (alias el Negro), a Noemí y Eduardo y a la tía Clarita les agradezco su interés y apoyo.

A mi Madre, Jeanne, le agradezco muy especialmente todo el esfuerzo y el amor que siempre puso para alentarme y brindarme lo mejor.

A Grace le debo un montón, su amor, apoyo y aliento permanentes, a pesar del costo en horas compartidas, me ayudaron a alcanzar el final. A Francisco le agradezco su apasionada y alegre curiosidad, que me ayudó a reencontrar algo de la mía.

Por último, quiero agradecerle a la U.B.A. y a la C.N.E.A. el lugar y los medios que me brindaron para trabajar, y al CONICET mi inicio en la investigación, aunque, justo es decirlo, la Beca resultó muchas veces escasa para poder solventar las necesidades mínimas de una persona y alentó la búsqueda de trabajo en otras disciplinas o en el exterior.

Resumen

Hemos medido la resistividad eléctrica $\rho(T)$ del compuesto cerámico $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ (LSCO) dopado con Cl para un amplio rango de temperaturas ($4 \leq T \leq 800$ K). Hemos aportado evidencias sobre la efectiva incorporación del Cl a la estructura del superconductor LSCO basadas en los resultados de los espéctros de difracción de rayos X y en la sistematicidad de los efectos del dopaje sobre la resistividad eléctrica. El estudio de los efectos en $\rho(T)$ del dopaje con Cl para distintas concentraciones de Sr (x) permitió revelar, dentro de un esquema de líquido de Fermi, los roles que juega el Cl para el transporte eléctrico:

- la disminución del número de portadores.
- la alteración del desorden estructural ligado con el proceso de conducción eléctrica por estados localizados.

Abstract

We have measured the electrical resistivity $\rho(T)$ for the chlorinated $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ ceramic in a wide range of temperatures ($4 \leq T \leq$800 K). Changes in lattice parameters, absence of segregations or impurities, homogeneity of the samples, changes in the slope of the resistivity vs. temperature curve and magnetization measurements (bulk superconductivity) are some of the results that suggest that Cl has been effectively incorporated into the $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ structure, resulting in a new superconducting phase. The effects in resistivity of systematic variations of Cl and Sr contents allow us, within a Fermi Liquid picture, to determine the roles played by Cl in the electrical transport properties:

- carrier concentration decreases approximately linearly with increasing Cl concentration.

- Cl modifies the electron localized low temperature conducting regime.

Publicaciones

A continuación se da una lista de las publicaciones realizadas, contenidas en esta Tesis.

-1) G.Polla,**C.Acha,** C.Duran, R.Baggio, and M.A.R. de Benyacar, *Chemical incorporatin of halogens in high Tc superconductors: I Chlorine incorporation.* **Solid State Commun.** 74 (1990) 487.

-2) G.Polla, **C.Acha,** G.Leyva and M.A.R. de Benyacar, *Chemical incorporatin of halogens in high Tc superconductors: II Atmospheric degradation of* $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-y/2}Cl_y$. **Solid State Commun.** 76 (1990) 1253

-3) **C.Acha,** G.Polla, R.Baggio and M.A.R. de Benyacar, *Chlorine incorporation in* $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$*: transport proprerties.* **Progress in High Temperature Superconductivity**, Vol 25, pp. 652-657, R.Nikolsky (ed.), World Scientific, Singapore, 1990.

-4) **C.Acha**, V.Bekeris, L.Urba and P.Levy, *Chlorination effects on electrical resistivity in* $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$. (to be published).

1 INTRODUCCION

1.1 Breve historia de la Superconductividad

La superconductividad es una de las áreas más excitantes de la física del estado sólido. Se trata de un fenómeno cuántico macroscópico cuyo entendimiento por parte de la ciencia ha seguido una interesante evolución desde su descubrimiento. No solo se caracteriza porque los electrones logran un estado coherente, donde la resistencia eléctrica es cero ($\rho_{sc} < 10^{-23}\Omega$-cm, sirviendo de comparación el Cu con $\rho_{Cu} \simeq 10^{-9}\Omega$-cm) sino también por la expulsión de campo magnético, que diferencia a los superconductores (SC) de los conductores perfectos.

Todo empezó en 1911, cuando Kammerlingh Onnes midió la resistencia en función de la temperatura $\rho(T)$ del Hg [1], hasta una temperatura $T \simeq 4K$, gracias a que había encontrado la forma de licuar el helio. El esperaba que al disminuir la temperatura el gas de electrones se condensaría y que por lo tanto ρ aumentaría dramaticamente. Sin embargo el resultado fue diferente, y observó que para $T = T_c = 4.19K$ la resistencia caía a cero. (La historia reivindica el aporte de los Tesistas diciendo que en realidad esto fué medido por un Doctorando llamado Gilles Von Holst).

Luego, en 1933, Meissner [2] puso de manifiesto algunas de las propiedades de los SC en cuanto a expulsión de campo magnético (diamagnetismo perfecto) y fué recién en 1957 que se pudo formular una teoría microscópica (BCS) [3] que diera cuenta de los fenómenos observados.

Fue en la década del 60 que se logró aplicar efectivamente los SC para la generación de altos campos magnéticos (hasta unos 15 Teslas) gracias al desarrollo de los SC llamados de tipo II. En los 70's, se pensaba que dificilmente se superaría el límite en cuanto a temperatura crítica T_c impuesto por el Nb_3Ge de $\simeq 23K$, y algunas teorías basadas en el modelo BCS trataban de apoyar este punto.

Sin embargo, en 1986, J.G.Bednorz y K.A.Muller, buscando materiales donde el acoplamiento electrón-fonón fuera grande como para incrementar T_c, miden la transición superconductora del cerámico $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ donde para x=0.15 obtienen una $T_c \simeq 30K$ [4]. Esto fué una revolución que reavivó el interés en los SC, y los hallazgos posteriores de otros materiales con T_c mayores, que junto con el anterior fueron bautizados como **superconductores de alta temperatura crítica (SATC)** ($YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO), $T_c \simeq 90K$; $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $(BSCCO), T_c \simeq$ 110K; $TlBa_2Ca_3Cu_4O_11 (TBCCO), T_c \simeq$122K entre otros) alimentó la imaginación de muchos (entre los que me encuentro!) en cuanto a las aplicaciones de un material superconductor con bajo costo (o ninguno) para enfriarlo: Lineas de transmisión de electricidad sin pérdidas por resistencia eléctrica, levitación de trenes o de aparatos domésticos, supercomputadoras compactas y rápidas, etc. Sin embargo, para llegar a plasmar estas aplicaciones, es necesario conocer previamente las propiedades de estos nuevos materiales, sobre todo aquellas que difieren de las manifestadas por los superconductores tradicionales. Además de la inesperadamente alta T_c, que cuestiona la validez del enfoque BCS para los SATC, se destacan las propiedades del estado normal, que es el área donde se enfoca esta **Tesis**, tratando de aportar información sobre los mecanismos que rigen, en particular, el transporte eléctrico en estos materiales.

1.2 Plan de Tesis

Desde la aparición de la superconductividad de alta temperatura crítica (SATC) se ha tratado de reemplazar algunos de los constituyentes de los compuestos con el fin de adquirir un mayor conocimiento sobre la importancia de los mismos en los diferentes fenómenos observados. El reemplazo de tierras raras ha permitido verificar que el magnetismo localizado en esos átomos no influye en la superconductividad, aumentando la convicción de que ella se localiza en los planos CuO_2. El reemplazo de oxígeno por halógenos resulta un objetivo interesante de realizar ya que se podrían introducir cambios en la estructura justamente ahí donde la superconductividad se desarrolla. Por otra parte, el estudio de las propiedades de transporte en el sistema clorado puede aportar una

mayor comprensión de los fenómenos observados en la conducción eléctrica del compuesto no clorado [5]. Esto podría develar algo más sobre los mecanismos que determinan el número de portadores eléctricos [6] y la existencia de conducción eléctrica por estados localizados [7].

A continuación realizaremos una breve descripción de las propiedades del estado normal de los SATC (sección 1.3) y trataremos de considerar si el modelo de líquido de Fermi (en su aproximación de electrones libres) puede resultar adecuado para obtener conclusiones (sección 1.3.3) . Posteriormente (sección 1.4), desarrollaremos los modelos que vamos a emplear para analizar los resultados experimentales del transporte eléctrico. Luego recordaremos algunas de las características y de las propiedades de transporte eléctrico del superconductor LSCO (sección 2) que son la base de estudio de esta Tesis. En la sección 4 mostramos la síntesis y algunas de las características del compuesto LSCO clorado y discutimos sobre la efectiva incorporación del Cl en la estructura. En la sección 5 presentamos los resultados del efecto del Cl en la resistividad del LSCO que discutimos en la sección 6, donde mostramos que el Cl afecta tanto a la densidad de portadores como al desorden estructural que regula la conducción a bajas temperaturas.

1.3 Propiedades del Estado Normal

En los SATC existen ciertas propiedades del estado normal que resultan anómalas respecto de los metales clásicos y que caracterizan a los óxidos superconductores. Entre las que nos interesan aquí, se encuentran **la resistividad, el efecto Hall** y también la relación entre parámetros obtenidos de las propiedades del estado normal y **la temperatura crítica superconductora** T_c, ya que esta relación podría aportar información acerca del mecanismo de apareamiento entre electrones que da lugar a la superconductividad de alta T_c.

1.3.1 La Resistividad Eléctrica

Para estos materiales la resistividad ρ es una función lineal de la temperatura T en un muy extenso rango ($T_c \leq T \leq 1100K$ para el $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ (LSCO) con x=0.175 [8]). El hecho de que no se observe saturación a altas temperaturas indica que el libre camino medio l_e es mayor que el espaciamiento atómico (en este caso la distancia entre átomos Cu y O). Los valores elevados de ρ de estos materiales ($\simeq 1m\Omega cm$ a 300K) están más relacionados con un bajo número de portadores ($10^{21}cm^{-3}$) que con un libre camino medio pequeño (8-10 Åa 300K). Lo más llamativo en $\rho(T)$ es la falta de aparición de un régimen en T^n, donde usualmente $1 < n \leq 5$, característico de los metales para temperaturas $T < \theta_D/4$, donde θ_D es la temperatura de Debye. Algunos autores [9], **empleando un modelo de electrones libres**, han considerado que esto es una consecuencia natural de su bajo número de portadores ($\simeq 10^{21}.cm^{-3}$), que limita, por las leyes de conservación, los fonones que efectivamente pueden dispersar electrones, prolongando el régimen donde $\rho(T)$ es lineal, razonablemente hasta $T \geq 0.15\theta_D$ [10,11] Además, por ejemplo para el LSCO, se calcula θ_D de los experimentos de Calor Específico a altas temperaturas, de los que se obtiene, al considerar los 21 modos normales, que $\theta_D \simeq 400$K , mientras que si para el cálculo se emplearan los valores de bajas temperaturas, donde solo hace falta considerar 3 ramas acústicas, se obtiene que $\theta_D \simeq 200$K, justificando aún más que $\rho(T)$ pueda ser lineal hasta temperaturas cercanas a los 30K. Sin embargo, este régimen pudo observarse hasta temperaturas tan bajas como $\simeq 10$K en el compuesto $Bi_2Sr_2CuO_6$ [12], indicando que el modelo sencillo de electrones dispersados por fonones no puede dar, en todos los casos, una imagen completa de la conducción eléctrica en los óxidos superconductores.

Cuando al incrementar el dopaje la temperatura crítica T_c disminuye, se dice que el material se encuentra "sobredopado". Para el caso del $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ (LSCO) esto ocurre para $x > 0.2$ [13]. En este caso la resistividad deja de ser lineal con T y se obtiene, con un ajuste razonable, que $\rho(T) \sim T^2$ [14]. Esta dependencia puede interpretarse en términos del modelo de líquido de Fermi [15].

Estos materiales también presentan una fuerte anisotropía en la resistividad eléctrica. Si definimos la resistividad en el plano Cu-O como ρ_{ab} y la resistividad a través de los planos de Cu-O como ρ_c, se tiene en general que $\rho_c/\rho_{ab} = 10^2 - 10^5$ [15]. La conducción en el plano es lineal en T mientras que en la dirección c decrece con T, con un aspecto "tipo semiconductor".

Por otra parte, debe considerarse que en esta Tesis se presentan estudios sobre materiales cerámicos, que corresponden a polvos sinterizados. Estos materiales presentan características granulares [16] en cuanto a sus propiedades superconductoras. Esto quiere decir, entre otras cosas, que en longitudes del orden de la longitud de coherencia superconductora ξ_0 el material se comporta como inhomogéneo. Se mostró [17] que el tamaño característico de los granos superconductores (islas) es del orden de 1 μm, cuando los granos cerámicos varían de 10-100 μm para las síntesis por vía sólida, y que esas islas se encuentran separadas por una capa aisladora de un espesor del orden de ξ_0 (10-20 $\AA$). ya que se observa acoplamiento Joshepson entre ellas. En cuanto al transporte eléctrico, se hizo plausible tratar a estos materiales cerámicos como materiales **homogéneos** [5], debido a que el material aislante solo aporta un término de dispersión elástico [18] y no altera la densidad de portadores eléctricos.

1.3.2 Efecto Hall

Al aplicar un campo magnético B perpendicularmente a una corriente $J = nev$ de cargas eléctricas, aparece un campo eléctrico E_H según la dirección $v \times B$. A partir de la medición del potencial de Hall V_H puede estimarse la densidad de portadores eléctricos n, siempre que pueda aplicarse un modelo de banda parabólica única. En ese caso, n es independiente de temperatura y del orden de $10^{23} cm^{-3}$ para los metales tradicionales y se suele definir el coeficiente de Hall R_H como:

$$R_H = \frac{1}{e(N/V)} \tag{1.1}$$

donde N/V es la densidad de portadores y e la carga de los mismos, incluyendo su signo. En forma general, el coeficiente R_H corresponde a una complicada integral en la superficie de Fermi y **no siempre puede relacionarse en forma sencilla con la densidad de portadores** n. Este es el caso de la intrincada superficie de Fermi del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$ [19], calculada mediante la teoría de bandas de densidad local [20], donde se obtuvieron ciertas regiones con forma característica de electrones y otras típicas de agujeros.

Los SATC presentan un coeficiente de Hall R_H dependiente de temperatura [14,21], siendo $R_H \sim 1/T$ cuando el dopaje es óptimo, i.e. el de mayor T_c. Para este caso se obtiene, como mencionamos en la sección 1.3.1, una resistividad $\rho(T) \sim T$.

Si ahora consideramos el efecto del dopaje x en R_H, tenemos que para el compuesto LSCO, se obtienen distintas dependencias según el valor de x [21,22,23,24]:

$R_H \sim 1/x$	para $x \leq 0.1$
R_H decrece más rápido que 1/x	para $0.1 < x < 0.3$
(R_H presenta un cambio brusco para $x \simeq 0.2$ [24])	
$R_H < 0$	para $x > 0.3$

La dependencia de R_H con la temperatura ha tratado de explicarse con diversos modelos entre los cuales se encuentra la teoría de líquidos de Fermi [15], modelos con dos o más bandas de energía [25] o con anchos de banda dependientes de la concentración de portadores [26]. Experimentos recientes [27,28], basados en el modelo de *líquido de Luttinger bidimensional* [29], también logran explicar esta dependencia.

Para la dependencia de R_H con el dopaje x se ha considerado el modelo de Mott-Hubbard para el régimen donde $R_H \sim 1/x$, donde el Sr provería un agujero en la menor banda llena. En cuanto al apartamiento respecto de esta dependencia, las interpretaciones resultan ambiguas. Se considera la posibilidad de tener una mezcla de agujeros y electrones [23,24] que darían un valor pequeño o negativo para R_H, como el que se observa para x>0.3. Otros autores [15,21] consideran a este apartamiento como una mayor manifestación de las propiedades relacionadas con líquidos de Fermi (LDF). Existen ejemplos de fermiones pesados, cuyo estado fundamental se decribe correctamente por el modelo de LDF, que a partir de cierta temperatura presentan propiedades anómalas, similares a las observadas en los SATC [15]. Por otra parte, los SATC en el régimen "sobredopado" presentan propiedades características de los LDF, como la tendencia de R_H a no depender con T y una resistividad $\rho(T) \sim T^2$ [14,30]. Estos dos argumentos hacen plausible una descripción de LDF para los SATC, donde el cambio de régimen de $R_H(x)$ pueda considerarse como una transición de un comportamiento tipo Mott-Hubbard a uno característico de LDF.

1.3.3 Validez de un modelo simple

De las dos secciones anteriores se desprende que el transporte eléctrico no puede, en todos los casos, ser descripto *en detalle* mediante un modelo de condución metálica tipo Drude (Ver sección 1.4.1). Sin embargo, la descripción sencilla de este modelo permitió inferir la principal influencia que tienen el Sr y el oxígeno en el transporte eléctrico del compuesto LSCO [5,6,7]. De esta manera, como se describe en la sección 2.4, se pudo determinar que el Sr altera la densidad de portadores mientras que el oxígeno no, siendo su principal rol el de modificar el régimen de conducción por estados localizados a bajas temperaturas. El acierto aquí del modelo de Drude quizás se deba a que para las concentraciones $0.03 \leq x < 0.2$, el LSCO no presenta una fuerte variación de R_H con T (como es el caso del YBCO) y las mediciones de portadores por Hall coinciden con los valores estimados por titulación [24], asemejándose entonces sus propiedades de conducción a las

de un metal.

El enfoque en esta Tesis del problema de *la influencia del Cl en el transporte eléctrico del LSCO* se realizó manteniendo la descripción sencilla empleada en los trabajos que acabamos de citar. Consideramos que es válida, siempre que no haya contradicciones, y solo hasta el punto de marcar los efectos principales de las sistemáticas realizadas, y no pretendemos realizar una descripción detallada de los mecanísmos del transporte eléctrico que involucran.

Es por ello que a continuación realizaremos una breve descripción de los modelos que vamos a emplear para analizar los resultados experimentales del transporte eléctrico en el estado normal.

1.4 Transporte Eléctrico

1.4.1 Conducción Metálica

Vamos ahora a describir la conducción metálica en los términos del modelo de Drude [31], donde los efectos de la correlación eléctrónica están considerados renormalizando la masa electrónica m por una masa efectiva m^*.

Para la condución electrónica en los metales se consideran dos procesos de relajación: uno, independiente de T, correspondiente a los choques de los electrones con los defectos o las impurezas de la red. El otro, inversamente proporcional a la temperatura, relacionado con la interacción entre fonones y electrones. Utilizando la regla de Matthiessen, podríamos expresar la resistividad en función de la temperatura $\rho(T)$ considerando estas dos contribuciones:

$$\rho(T) = \frac{m^*}{ne^2}\left[\frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i(T)}\right] \tag{1.2}$$

donde m^* es la masa electrónica efectiva. [5]

n es el número de portadores.

τ_e es el tiempo entre colisiones independiente de la temperatura

$\tau_i(T)$ tiempo característico de choques inelásticos. e es la carga del electrón

Esta expresión puede escribirse en forma más sencilla como:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T \tag{1.3}$$

donde

$$\rho_0 = \frac{m^* v_F}{n e^2 l_e} \tag{1.4}$$

$$\alpha = \frac{m^* 2\pi\lambda K_B}{n e^2 \hbar} \tag{1.5}$$

donde λ es una constante de acoplamiento que es proporcional a $n^{1/3}$ siendo n la densidad de portadores eléctricos [8,23]. En esto último hemos hecho uso del modelo de electrón libre expresando que $\tau_e = l_e/v_F$ y $\tau_i(T) = l_i(T)/v_F$ y de los resultados de calor específico [32], se puede obtener para la masa electrónica efectiva el valor $m^* \simeq 5m_e$.

1.4.2 Conducción por Estados Localizados (V.R.H)

En algunos sistemas existen soluciones características de la ecuación de Schröedinger que se encuentran localizadas espacialmente. Esto ocurre cuando existe en ellos un grado de desorden considerable.

El problema mencionado fue modelizado por P.W.Anderson [33] quien describió esta situación estudiando una red de pozos de potencial de profundidad variable en una distribución cuadrada. Una visualización del caso unidimensional se esquematiza en la figura 1.1

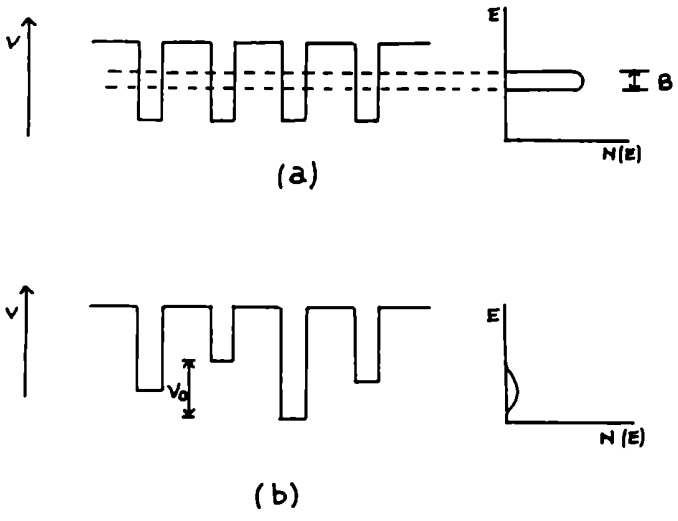

Figura 1.1: (a) Pozos de potencial para una estructura con simetría de traslación; (b) Pozos de potencial para una red de Anderson. En ambos casos se representa la densidad de estados electrónicos.

donde V_o es la variación de la amplitud del pozo de potencial (el desorden) y B es el ancho de banda. Si $\frac{V_0}{B} \ll 1$ los efectos de localización electrónica serán despreciables (los estados están extendidos). Si $\frac{V_0}{B}$ es mayor que alguna constante relacionada con el número de coordinación z, todas las funciones de onda electrónicas decaerán exponencialmente con la distancia (Criterio de Anderson para la localización).

Las funciones de onda que representan estados localizados se pueden expresar como:

$$\psi = \sum_n A_n \Phi(r - R_n) \exp(-\beta r)$$

Este tipo de dependencia se puede observar en la Fig 1.2 (para el caso unidimensional). Se define longitud de localización ξ a la inversa del coeficiente de la exponencial β; ξ indica la región espacial en la cual los electrones se encuentran localizados. Si ξ tiende a ∞ tenemos el caso de electrones libres, y cuanto más pequeño sea el valor de ξ, mayor sera la localización, y por lo tanto el desorden que experimentan los electrones del sistema. Un

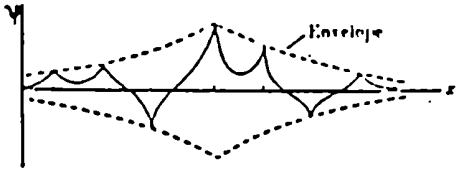

Figura 1.2: Forma de la función de onda electrónica en el modelo de Anderson para el estado localizado ($E \leq E_c$).

análisis del criterio de Anderson lleva a concluir que debe existir una energía ϵ_c llamada borde de movilidad [34] que separa los estados localizados de los extendidos. El borde de movilidad se ubica cercano a los bordes de la banda, ya que es ahí donde la interacción de los electrones con la red es más importante (mayor masa efectiva) y por lo tanto, donde mayores serán los efectos del desorden del potencial. En la figura 1.3 se muestra un esquema de la densidad de estados para el modelo de Anderson en donde se sombrea las zonas de energía que corresponden a estados localizados, separadas de los estados extendidos por bordes de movilidad.

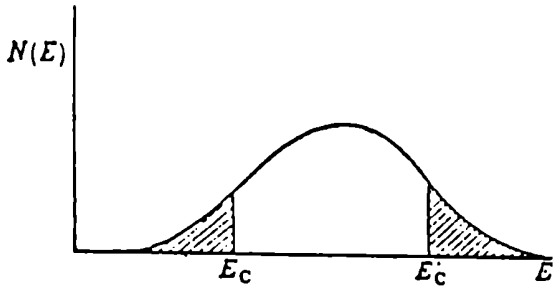

Figura 1.3: Densidad de estados electrónicos para el modelo de Anderson. Las zonas sombreadas corresponden a estados localizados, separados de los extendidos.

Procesos de conducción eléctrica

Existen dos procesos de conducción eléctrica cuando el nivel de Fermi [35] cae en una zona en la cual los estados son localizados:

a) Excitación de electrones al borde de movilidad. Este tipo de conducción se da en general a temperaturas altas o cuando el nivel de Fermi se encuentra muy cerca del borde de movilidad.

b) Conducción por activación térmica entre estados localizados Variable Range Hoping (VRH). Aquí la conducción se da mediante saltos de electrones de estados por debajo del nivel de Fermi a estados por encima del nivel de Fermi ($E_f < E_c$).

Discriminaremos ahora los factores de los cuales depende la probabilidad (p_ν) por unidad de tiempo de que ocurran estos saltos [34] :

- El factor de Boltzmann $\exp[\frac{W}{kT}]$; donde W indica la diferencia de energías entre los estados de partida y de llegada.
- Un factor ν_f dependiente del espectro de fonones.
- Un factor dependiente del solapamiento de las funciones de onda proporcional a $\exp[-2\beta R]$.

Si aplicamos un campo eléctrico E la corriente j viene dada según la ley de ohm por:

$$j = \sigma E = ne < v >= neRp_\nu \tag{1.6}$$

donde R es la distancia media que salta cada electrón en la dirección paralela al campo $\vec{E}$, y p_ν es la frecuencia de salto o mas bien la probabilidad de salto por unidad de tiempo. Esta probabilidad viene dada por la siguiente expresión:

$$p_\nu \sim \nu_f \exp(-2\beta R - \frac{W}{kT})[\exp(\frac{eRE}{kT}) - \exp(\frac{-eRE}{kT})] \tag{1.7}$$

El último factor tiene en cuenta el hecho de que al aplicar el campo existe una probabilidad finita de que el electrón salte en sentido contrario a él. El factor n es el número de electrones por unidad de volumen que intervienen en la conducción y está dado por $2N(E_f)kT$ donde $N(E_f)$ representa la densidad de estados por unidad de volumen evaluada en el nivel de Fermi.

Con todo esto llegamos a que:

$$j = 2eRkTN(E_f)\nu_f e^{(-2\beta R - \frac{W}{kT})} \sinh(\frac{eRE}{kT}) \tag{1.8}$$

En el caso de que los campos eléctricos sean pequeños (respuesta lineal), obtenemos para la conductividad:

$$\sigma(W,T) = 2e^2R^2\nu_f N(E_f)e^{(-2\beta R - \frac{W}{kT})} \tag{1.9}$$

Para una temperatura T determinada, un electrón que salte una distancia R, lo hará a algún lugar donde la energía difiera poco de aquella que corresponde al sitio de partida. Esto significa

$$W \simeq \frac{3}{4\pi R^3 N(E_f)} \tag{1.10}$$

para un sistema en tres dimensiones.

Reemplazando 1.8 en 1.9 e integrando respecto de W para extraer la dependencia con la temperatura:

$$\sigma(T) = \int_0^{E_c} \sigma(W,T)dW \tag{1.11}$$

obtenemos

$$\rho(T) = \sigma^{-1}(T) = \rho_{0'} \, (\frac{T}{T_0})^{1/2} \, e^{(\frac{T_0}{T})^{1/4}} \tag{1.12}$$

donde

$$T_0^{1/4} = 2.1[\frac{\beta^3}{kN(E_f)}]^{1/4} \tag{1.13}$$

y

$$\xi = \frac{1}{\beta} = [\frac{2.089 \times 10^5}{N(E_f)T_0}]^{1/3} \quad (cm) \tag{1.14}$$

Sabiendo que para el modelo de electrones libres $N(E_f) \sim n^{1/3} \sim \alpha^{-1/2}$ y suponiendo que para el compuesto LSCO con x =0.2, $N_{x=0.2}(E_f) = 10^{20}\frac{1}{eV.cm^3}$, podríamos estimar $N(E_f)$ de las pendientes $\alpha = \frac{\delta\rho}{\delta T}$ para los diversos compuestos que vamos a estudiar, según la expresión 1.15.

$$N_\alpha(E_f) = (\frac{\alpha_{x=0.2}}{\alpha})^{1/2} \, 10^{20}\frac{1}{eV.cm^3} \tag{1.15}$$

De esta manera, y al obtener el valor de T_0 del ajuste de los datos experimentales a bajas temperaturas empleando la expresión 1.12, se puede evaluar la longitud de localización ξ

y tener entonces una estimación del grado de desorden presente en el material.

Por otra parte, la distancia óptima de salto será:

$$R_{op} = [\frac{9}{8\beta\pi N(E_f)kT}]^{1/4} \quad (cm) \tag{1.16}$$

Si sucede que la longitud de localización es del mismo orden de magnitud que la distancia óptima de salto, $\xi \sim R_{op}$, entonces existirá Variable Range Hopping.

2 EL CERAMICO $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$

2.1 Algo de Historia

En 1986 Bednorz y Müller [4] miden la transición superconductora (SC) del compuesto $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$, siendo este el comienzo de la superconductividad de alta temperatura crítica (SATC). La resistividad mostraba una temperatura de "onset" Tco; 30K para x=0.15. Poco tiempo después, al aplicarle presión se observó un aumento en la Tc [36], obteniéndose un máximo de 40K. Resultó por lo tanto natural reemplazar el Ba por Sr, ya que este último posee un radio iónico menor y se esperaba que el efecto fuera similar al de haber aplicado presión. Efectivamente, el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$, obtenido mediante reacción sólida a 1100 C de la mezcla de La_2O_3 , CuO y $SrCO_3$, presentó una temperatura crítica máxima Tco; 39K para x=0.15 [37].

2.2 Estructura cristalina

Este compuesto presenta una estructura del tipo K_2NiF_4 , que corresponde a una perovskita "modificada" como se observa en la Fig. 2.4.

Además de esto, tiene en común con otros SATC la presencia de planos CuO, donde el Cu ocupa el centro de un octaedro de oxígenos. De esta manera se distinguen dos posiciones para el oxígeno: en el plano $[CuO_2]$ o bien apical al Cu. Mantiene la misma estructura para $0 \leq x \leq 1.33$ y a medida que se dopa con Sr, se obtiene un diagrama de fases bien variado (Fig. 2.5), donde el compuesto resulta superconductor (SC) para $0.05 \leq x \leq 0.3$ [13]. Recientemente [38,41], este diagrama está siendo revisado, particularmente para $x \geq 0.2$. La visión de *Jorgensen* [38] resultó más perturbadora de la imagen establecida hasta ese momento, ya que él obtenía de los refinamientos de diagramas de difracción de neutrones que para composiciones $x \geq 0.2$ se formaba una segunda fase que coexistía con aquella

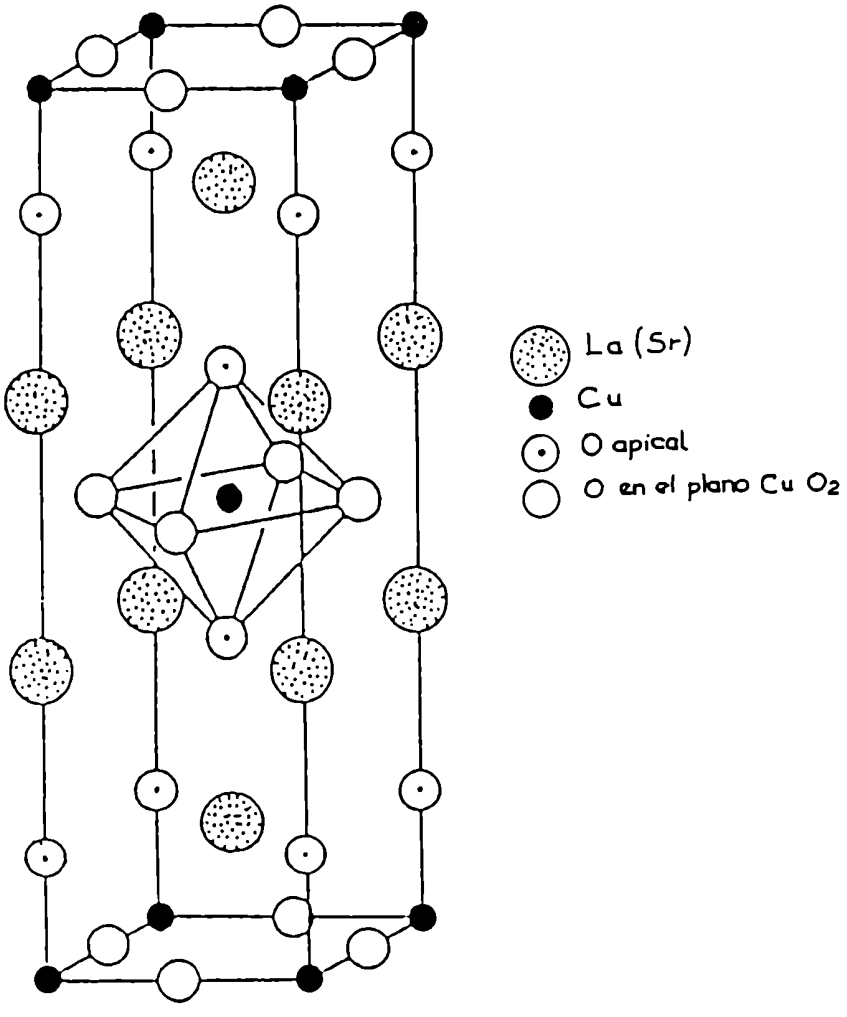

Figura 2.4: Estructura del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$.

de $x = 0.2$, y que la constancia en T_c y la disminución del volumen SC para $x \simeq 0.2$ se debían a la presencia de esta última fase mezclada con otra de mayor x, metálica no SC. De esta manera, los cambios en $T_c(x)$ para $x \geq 0.2$ solo estarían relacionados con la depresión de la T_c, debida al efecto de proximidad [39,40] entre la única fase SC (x=0.2) y la fase metálica segregada.

Takashi [41], realizó un cuidadoso estudio del diagrama de fase, combinando rayos X de alta resolución (sincrotrón) con mediciones magnéticas realizadas mediante un SQUID. Para examinar la posibilidad de separación de fases realizó recocidos de largo tiempo (720 h), ya que en caso de segregación esto favorecería la formación de las diversas fases. Sus resultados contradicen el análisis de *Jorgensen* [38] ya que indicaron, por la falta de ensanchamiento de los picos de difracción, la obtención de una solución sólida hasta composiciones $x = 0.3$. Por otra parte, puso en cuestión el límite superior de la zona superconductora, mostrando que para $x > 0.22$, donde el material se encuentra en su fase tetragonal, la fase SC es filamentaria y presenta leves distorsiones ortorrómbicas respecto de la mayoritaria, de carácter metálico no superconductor.

Cualquiera fuera la interpretación más adecuada, y con el objeto de evitar el estudio de un material con posibles segregaciones, en esta Tesis trabajaremos con dopajes de Sr no conflictivos, esto es para $x \leq 0.2$.

A medida que se incorpora Sr (x) se observa una expansión en el eje cristalográfico c y una leve contracción en el a, b (Fig. 2.6). A partir de un cierto valor de x que depende de las condiciones de síntesis, se observa un incremento de las vacancias de oxígeno [13] con una consiguiente contracción del eje c y una leve dilatación del a-b. La posición de estas vacancias fué determinada mediante experimentos de difracción de neutrones [70,71,72], y se coincidió en cuanto a su ubicación en los planos $[CuO_2]$.

En cuanto al compuesto base $La_2CuO_{4+\delta}$, sintetizado bajo altas presiones de oxígeno [42], la posición del oxígeno adicional corresponde a un defecto intersticial en el plano La_2O_2. Para marcar la importancia que tienen en las propiedades eléctricas los defectos y su ubicación estructural en los SATC [43], notese que para estos dos ejemplos, donde la posición del oxígeno en exceso o en defecto es diferente, las propiedades eléctricas también lo son:

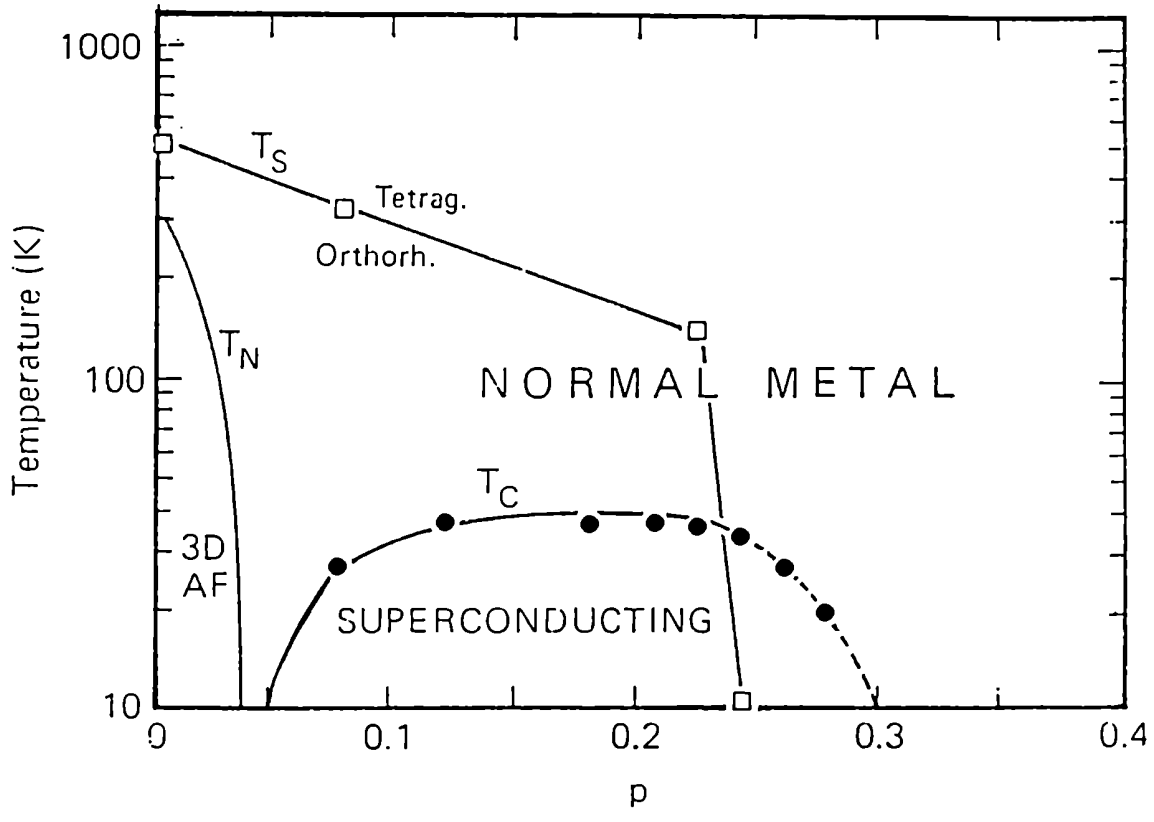

Figura 2.5: Diagrama de fases del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$, según la referencia [13].

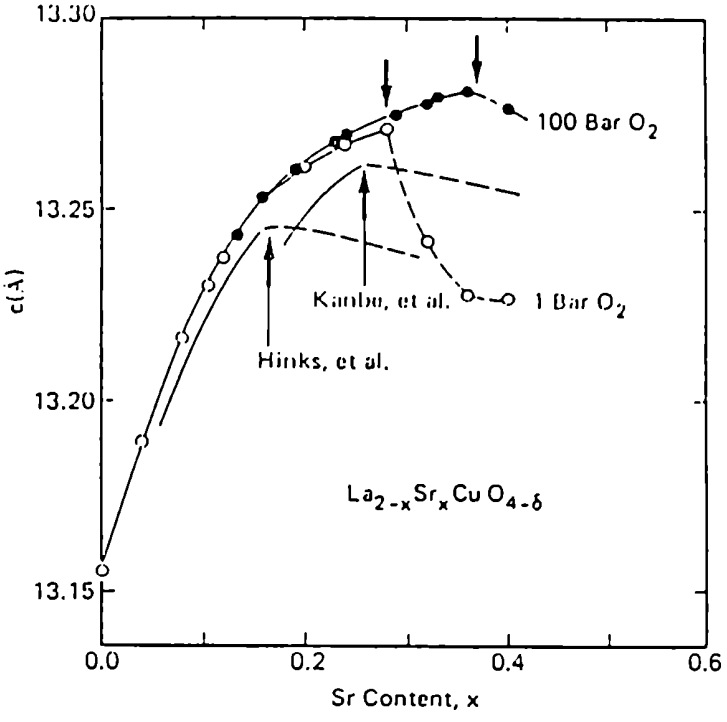

Figura 2.6: Varación del eje cristalográfico c en función del contenido de Sr x en el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ según la referencia [13]. Las flechas indican la aparición de vacancias de oxígeno.

para el compuesto dopado con Sr, la variación de δ (siempre que sea menor que el 1%) no altera T_c ni el número de portadores estimado mediante las pendientes $\frac{\delta\rho}{\delta T}$ [5,7], mientras que en el compuesto base, se obtiene una fase superconductora con T_c=35K, teniendo aquí el oxígeno un rol similar el del Sr en el compuesto dopado [43].

2.3 Resistividad eléctrica

Mediante técnicas de titulación [13,44] se ha podido evaluar la carga p por unidad de plano $[CuO_2]$, que podría representarse según la siguiente descripción iónica del compuesto:

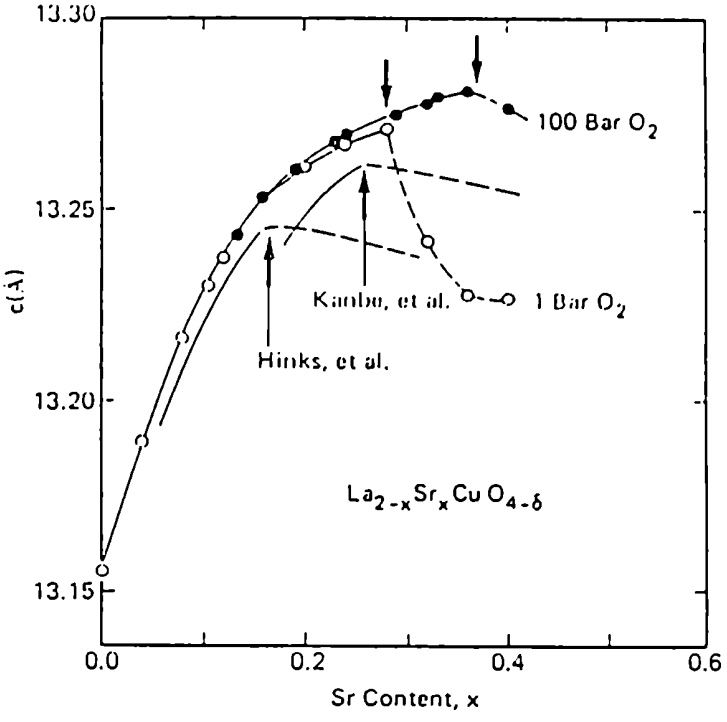

Figura 2.6: Varación del eje cristalográfico c en función del contenido de Sr x en el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ según la referencia [13]. Las flechas indican la aparición de vacancias de oxígeno.

para el compuesto dopado con Sr, la variación de δ (siempre que sea menor que el 1%) no altera T_c ni el número de portadores estimado mediante las pendientes $\frac{\delta\rho}{\delta T}$ [5,7], mientras que en el compuesto base, se obtiene una fase superconductora con T_c=35K, teniendo aquí el oxígeno un rol similar el del Sr en el compuesto dopado [43].

2.3 Resistividad eléctrica

Mediante técnicas de titulación [13,44] se ha podido evaluar la carga p por unidad de plano $[CuO_2]$, que podría representarse según la siguiente descripción iónica del compuesto:

$$La^{+3}_{2-x}Sr^{+2}_{x}[CuO_2]^{p-2}O^{-2}_{2-\delta}$$

Al exigir la neutralidad se obtiene que:

$$p = x - 2\delta \tag{2.17}$$

Por lo tanto, dentro de este esquema y considerando que los portadores de carga provienen de esta carga adicional en los planos $[CuO_2]$ donde se realiza la conducción, resulta natural que para x = 0 este material sea aislante y que al incrementar x aumente proporcionalmente el número de portadores. Asimismo, al sintetizar la muestra x = 0 bajo presión de oxígeno [42] δ resulta negativo y se obtiene así un compuesto superconductor gracias a la aparición de huecos. Sin embargo, si bien este esquema de distribución de carga en los planos $[CuO_2]$ explica algunas de las características observadas en el transporte eléctrico, no da cuenta necesariamente de los mecanismos que regulan la densidad de carga disponible para la conducción eléctrica. Por ello, el valor de p evaluado por titulación no es necesariamente la densidad de portadores que va a intervenir efectivamente en el transporte eléctrico. A continuación vamos a presentar un resumen de los resultados obtenidos como parte de la Tesis de E.Osquiguil [5] donde se estudió en detalle la influencia del Sr (x) y del oxígeno (δ) en la conducción eléctrica de este compuesto.

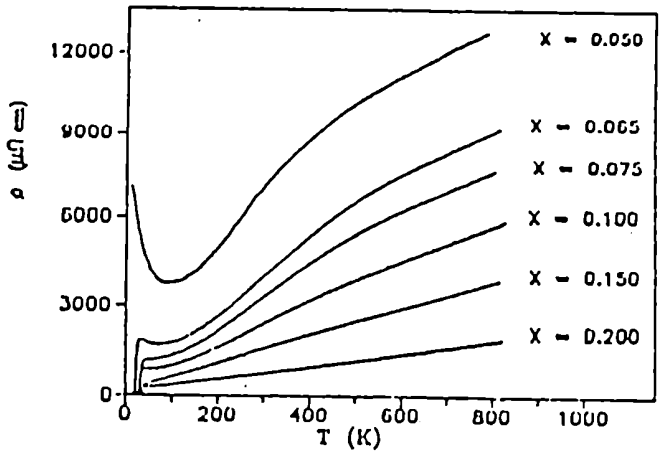

Figura 2.7: Resisividad eléctrica en función de temperatura del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ donde se ha variado el contenido de Sr (x), según la referencia [5].

2.4 Efecto de la variación de x y de δ en $\rho(T)$ para el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$

Efecto de la variación de x en $\rho(T)$

El dopaje con Sr para valores $0.05 \leq x \leq 0.2$ tiene el efecto de aumentar sistemáticamente la resistividad y las pendientes $\delta\rho/\ \delta$T [6] (Fig 2.7).

Un análisis de las curvas de resistividad mostró que es necesario estudiar el rango de temperaturas $T \geq 600K$ para obtener una conducción tipo metálica cuando las concentraciones de Sr eran tales que $x \leq 0.12$. Para este rango de concentraciones se observaba

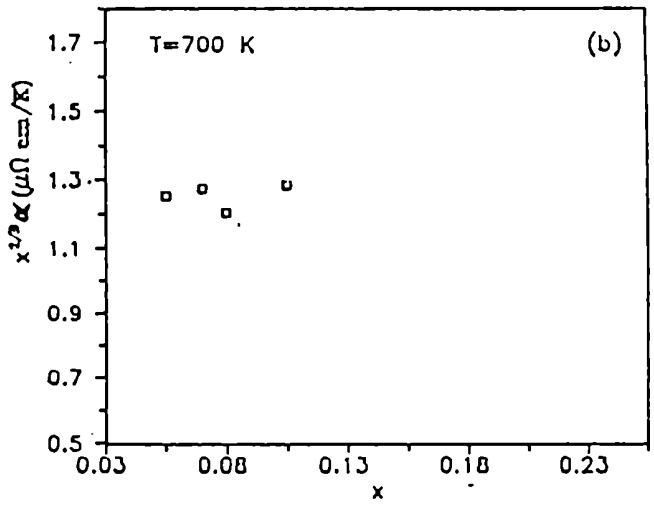

Figura 2.8: $\delta\rho/\delta T.x^{2/3}$ en función del contenido de Sr (x), según la referencia [5].

una conducción por estados localizados (V.R.H.) [34] a bajas temperaturas y un proceso de dispersión adicional, termicamente asistido a partir de $T \geq 400K$ [5,6]. Considerando las pendientes de la zona de altas temperaturas para todas las concentraciones de Sr y mediante un modelo de electrones libres, se mostró que el Sr solo incrementaba la densidad de portadores (Fig. 2.8). El hecho de que se obtenga un valor constante indica que dentro del modelo de electrones libres, la densidad de portadores es efectivamente proporcional a $x^{2/3}$ y que el Sr solo modifica esta magnitud en cuanto al transporte eléctrico respecta. Tengase en cuenta que en la Fig. 2.8 el punto correspondiente a x=0.2 difiere de los obtenidos para otras concentraciones.

Efecto de la variación de δ en $\rho(T)$

En cuanto a la influencia del oxígeno en el transporte eléctrico [7], se mostró que al variar δ, contrariamente a lo que establece la ecuación 2.17, las pendientes $\delta\rho/\delta T$ no se alteran, indicando que las vacancias de oxígeno generadas no modifican la densidad de portadores (Fig. 2.9). Por otra parte, sí modifican notablemente lo que respecta al transporte en el régimen de bajas temperaturas, obteniendose una conducción por esta-

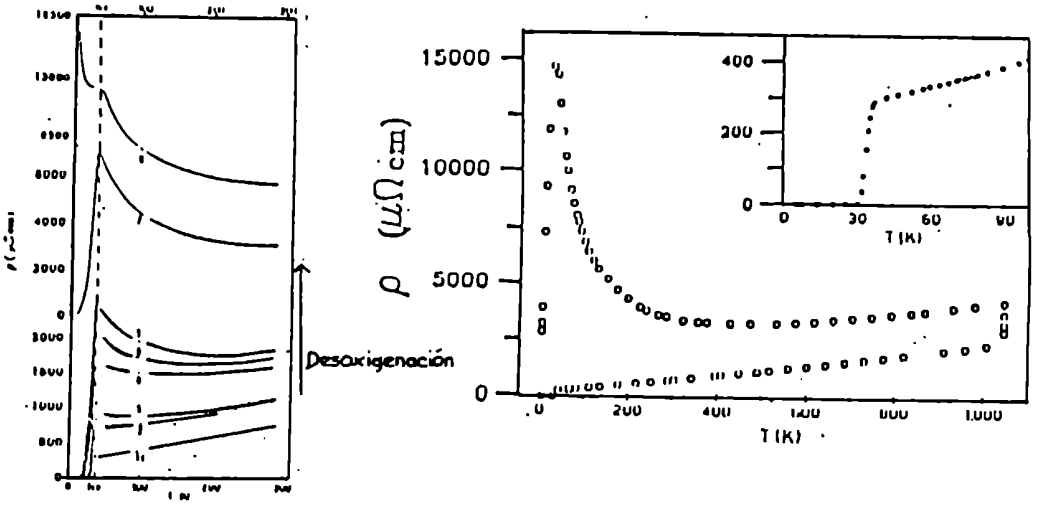

Figura 2.9: ρ (T) del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$, donde se ha variado el contenido de oxígeno (δ), según la referencia [5].

dos localizados en tres dimensiones, correspondiente a la expresión 1.12. Se obtuvo una buena correlación entre el incremento de vacancias y el aumento del desorden relacionado con el régimem de conducción por electrones localizados. En cuanto a la competencia entre localización y superconductividad, se observó que cuando la longitud de localización ξ se hacía comparable a la longitud de coherencia ξ_0, la temperatura crítica T_c disminuía fuertemente, hasta que el material dejaba de ser superconductor.

2.5 Algunos factores que alteran T_c

En esta sección nos interesa considerar la evidencia experimental que existe acerca de la variación de T_c en el compuesto LSCO con la densidad de portadores, la localización electrónica [34] y el orden antiferromagnético (AF).

Para ello, vamos a analizar el diagrama de fase de este compuesto, donde se varía el contenido de Sr (x) (ver Fig. 2.5). Lo que se puede notar, es que a medida que se dopa con Sr, el material pasa de ser un aislante con orden AF a un metal superconductor y posteriomente a un metal no superconductor. Es claro que las regiones donde hay orden magnético, un comportamiento tipo aislador, metálico o superconductor, se encuentran estrechamente separadas.

Densidad de portadores y T_c

El diagrama de fases del LSCO presenta una forma de campana característica de otros SATC [45]. Tiene un plateau más o menos extenso (se da para $0.13 < x < 0.24$ según referencia [13]), donde obviamente T_c varía suavemente con la concentración de portadores (para el YBCO también tenemos un plateau para concentraciones de oxígeno δ tales que $6.4 < \delta < 6.6$). Para bajos valores de x, el establecimiento de la superconductividad probablemente responde a un mecanismo complejo, ya que el material pasa de tener electrones localizados en presencia de un ordenamiento AF a electrones no localizados con posibilidad de superconductividad. Para $x > 0.15$ la situación es más sencilla, considerando que se tiene unicamente un metal. Sin embargo, para $x > 0.24$ se registra una fuerte caída en T_c y para x=0.32 deja de obtenerse un material SC.

En cuanto a la caída de T_c para las muestras "sobredopadas", inicialmente se pensó [24] que esto respondía a una estrecha correlación entre T_c y la densidad de portadores, y que dicha caída tenía que ver con la generación de vacancias de oxígeno, que disminuyen la densidad de portadores que se estima por técnicas iodométricas, según la expresión 2.17. Posteriormente [13], se mostró que esto no era así, ya que al sintetizar muestras sin vacancias de oxígeno la densidad de portadores solo dependía de x, y se seguía obeniendo una similar dependencia $T_c(x)$. Por otra parte, dentro del marco de la conducción metálica tradicional, se había mostrado [5,7] que las vacancias de oxígeno no determinan la densidad de portadores que interviene para el transporte eléctrico.

Susceptibilidad Magnética χ y T_c

Los estudios del efecto del dopaje de Sr x sobre la susceptibilidad magnética χ [21,46] mostraron que al incrementar el valor de x, primeramente se destruye el orden AF de largo alcance, pero persiste una correlación AF bidimensional entre los espines del Cu, manifestada como un pico ancho en $\chi(T)$. Mediciones de neutrones [47] mostraron que la longitud de correlación entre estos espines es casi idéntica a la distancia promedio entre portadores ($\sim \frac{3.9}{\sqrt{2x}}\mathring{A}$). Por lo tanto, al aumentar el dopaje x, por más que se aumenta el número de portadores, se disminuye la correlación AF, hasta que esta desaparece para $x \simeq 0.3$, si se considera cuando la temperatura del máximo observado en $\chi(T)$ cae a cero. El hecho de que esto coincida con la desaparición de la SC alentó los modelos que consideran al espín del Cu como mecanísmo del apareamiento de los electrones en el estado superconductor [48].

Localización electrónica, orden AF y T_c

En cuanto a la disminución de T_c a medida que decrece el dopaje x (x =0.13 $\rightarrow$ 0) debemos considerar por un lado, la competencia entre localización electrónica y superconductividad citada en la sección 2.4 y por otro, el establecimiento de un orden AF en tres dimensiones. Esto último pareciera postergar, en cuanto a número de portadores, el establecimiento de la superconductividad en el compuesto $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$, ya que se observa en su diagrama de fases una zona AF más extendida que para el caso del LSCO [49].

Qué ocurriría si lograramos disminuir el número de portadores y al mismo tiempo postergamos el establecimiento del orden AF o disminuímos la localización electrónica ?. Quizás los resultados que comentamos en la sección 4.8 relacionados con el efecto del Cl en las propiedades de transporte del compuesto LSCO puedan aportarnos alguna respuesta posible.

3 TECNICAS EXPERIMENTALES

Medición de Resistividad Eléctrica

3.1 Muestras

3.1.1 Geometría y Contactos

Las muestras sinterizadas en forma de pastillas circulares de un diámetro aproximado de 1.5 *cm* y 2 *mm* de alto, son cortadas en forma de paralepípedo con el fin de tener una geometría adecuada para evaluar la resistividad ρ.
Los contactos se realizan con pintura de plata horneable y son recocidos en el horno a una temperatura $\simeq$ 700 C para la cual se metalizan, obteniéndose resistencias de contacto $\leq 2\ \Omega$.

3.1.2 Porosidad

Para calcular la resistividad ρ se deben tener en cuenta los factores geométricos (área A y distancia entre contactos l) y su porosidad, ya que se trata de un material sinterizado. Para evaluar la porosidad se considera el cociente x entre la densidad real y la teórica ($\simeq$ 7 g/cm^3, correspondiente a dos fórmulas unidad en el volumen de la celda) obteniéndose tipicamente que $x \simeq 0.6 - 0.7$. Finalmente, ρ se calcula multiplicando a la resistencia (R) por $\frac{A}{l} \times f_l$, donde f_l es el factor que tiene en cuenta la porosidad de las muestras. Este factor se calcula utilizando la expresión de Landauer [78] para la conductividad efectiva de un sistema compuesto por subsistemas con conductividades diferentes, considerando que uno de ellos es vacío con conductividad nula. Se obtiene que $f_l = \frac{(3x-1)}{2}$, donde x es la proporción de material con conductividad no nula.
La suma de errores en la determinación de los factores geométricos hace que $\rho(T)$ sea estimado en forma absoluta con un error de un 20%.

3.2 Equipo de Medición

Se construyó un equipo que permite medir $\rho(T)$ en un amplio rango de temperatura ($4 \leq T \leq 800\ K$), esencialmente por dos motivos:

- La necesidad de medir $\rho(T)$ para T$\geq$ 600 K, con el fin de poder acceder a un régimen de conducción lineal, tipo metálico, para aquellos cerámicos con bajo contenido de Sr ($x \leq 0.1$), donde la localización electrónica y la aparición de un proceso termicamente activado alteran el proceso de conducción desde T_{co} hasta $\simeq$ 600 K [5].
  También era necesario acceder a las bajas temperaturas para estudiar el régimen de conducción en ese rango.

- Querer incorporar o sacar oxígeno del compuesto, con el fin de estudiar muestras en igual estado de oxigenación (saturadas en oxígeno) o bien, de estudiar los efectos en $\rho(T)$ de esta variación. A 800 K la cinética del oxígeno se da en tiempos razonables como para provocar la entrada o la salida del mismo, y obtener un estado de equilibrio que nos permita medir $\rho(T)$ para una concentración fija.

Además, debía permitir la medición en el rango de altas y de bajas temperaturas sin tener que alterar la posición de los contactos, para no introducir un error adicional en la estimación de $\rho(T)$.
Una descripción más detallada de la que aquí vamos a realizar podrá encontrarse en la referencia [50].

3.2.1 Crióstato para altas y bajas temperaturas

Se puso un cuidado especial en la selección de los materiales y de sus dimensiones ya que, por un lado, debían poder soportar las altas temperaturas de trabajo, y por otro, debían estar adaptados a los requerimientos criogénicos de bajo consumo de He.
Esta constituído por un portamuestras (ver Fig.3.10), realizado en óxido de aluminio (alúmina) debido a su alta resistencia a las altas temperaturas de trabajo y por ser un excelente aislante eléctrico. Se conecta mecánicamente mediante una pieza con rosca interna a uno de los extremos de un caño de acero inoxidable, que permite la colocación del conjunto en el horno o bien en el termo de He líquido. La muestra y el termómetro se colocan a la misma altura en caras opuestas sobre la plaqueta de alúmina para asegurar un buen sensado de la temperatura. Por el interior del tubo de inoxidable pasan 8 alambres de platino (4 correspondientes a la muestra y 4 al termómetro) aislados eléctricamente mediante vainas de fibra de vidrio y soldados a un conector estanco ubicado en la parte superior del caño de inox.

3.2.2 Horno y Recinto de Atmósfera Controlable

Como horno, se utiliza un bobinado colocado en un núcleo cerámico, ubicado concéntricamente alrededor de una porción del recinto de atmósfera controlable (ver figura 3.11). El horno se controla mediante un variac, pudiéndose alcanzar una temperatura de trabajo de aproximadamente 850 K. El recinto de atmósfera controlable está conformado por un caño de acero inoxidable, dentro del cuál se ubica el crióstato, de forma tal que el portamuestras quede centrado en el horno. .
La parte superior de la cámara, junto con el crióstato, se sella con un sistema de o-ring doble para poder trabajar con un recinto estanco y la parte inferior tiene una válvula que habilita la salida de gases, para el caso en que se quiera hacer circular oxígeno.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica, una bomba difusora y una

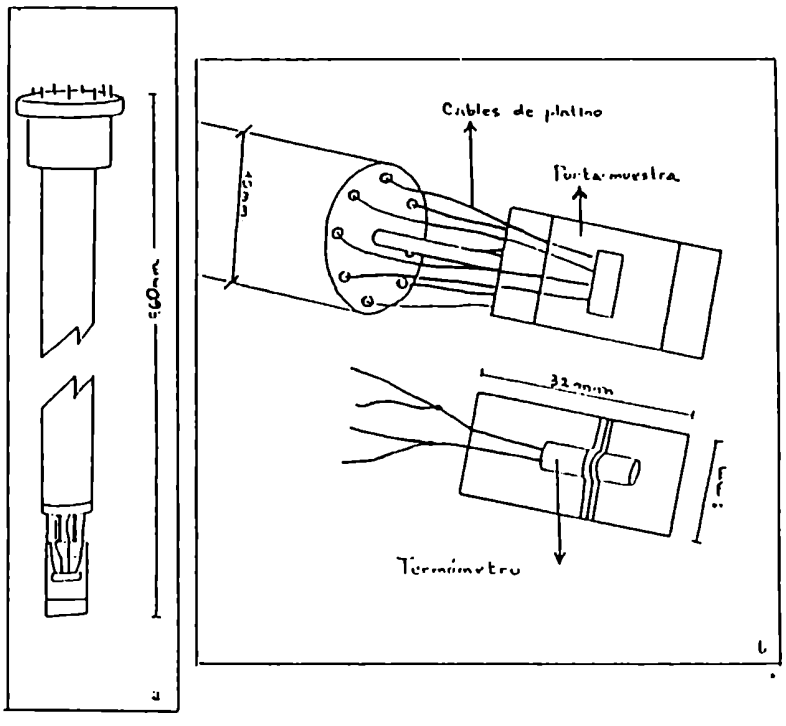

Figura 3.10: a) Crióstato de acero inoxidable; b) detalle del portamuestras de alúmina (la muestra y el termómetro se ubican en caras opuestas).

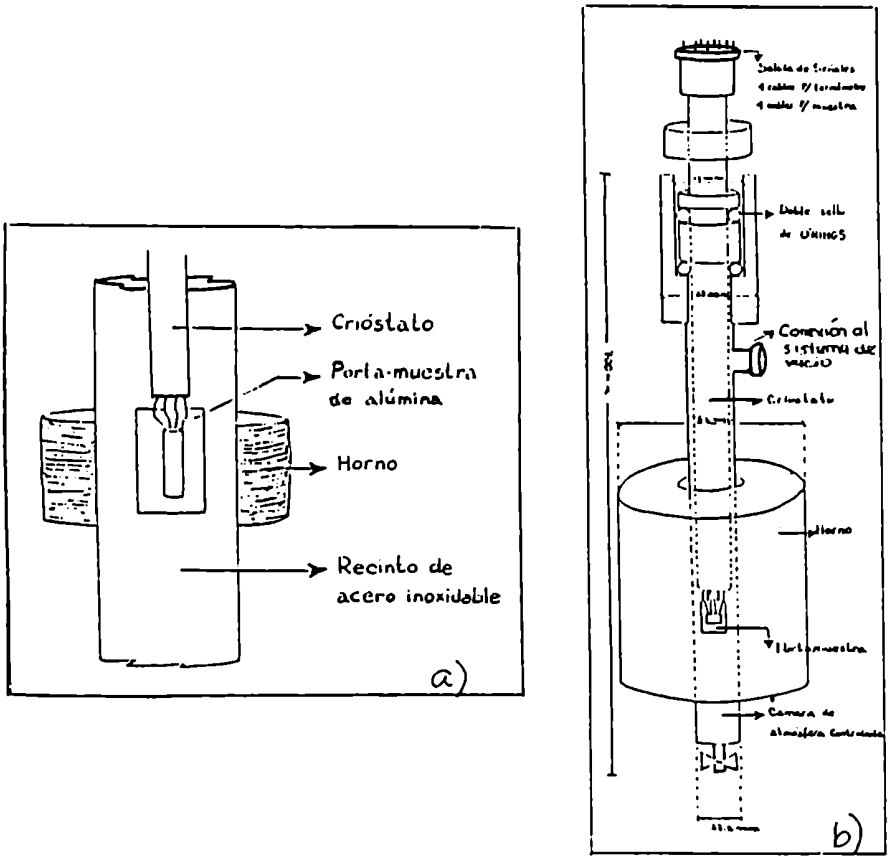

Figura 3.11: a) Detalle del horno y de la ubicación del portamuestras dentro del recinto de atmósfera controlable; b) Esquema del horno y de la cámara.

trampa de nitrógeno, pudiendo obtenerse una presión mínima de 10^{-5} Torr.

3.3 Medición

La resistencia de las muestras que se miden habitualmente es del orden de 0.1 Ω. Por lo tanto, para evaluarla correctamente, se emplea la técnica de medición a cuatro terminales. La temperatura de la muestra se varía en forma dinámica, alterando la potencia suministrada al horno para el régimen de altas temperaturas, o acercándola a la superficie del He líquido para las bajas temperaturas. Para evaluar la temperatura, se emplea un termómetro comercial de Pt cuya calibración permite obtener una lectura con un error no mayor que 0.2 K para las bajas temperaturas y de 1 K para las altas.

El sistema de medición (ver Fig. 3.12) está constituído por un amplificador Lock-In (Stanford Research Systems) y un multímetro digital (Weston) conectados a una computadora (Apple II) por medio de una interfase $IEEE-GPIB488$, que permite controlar automaticamente el experimento.
La obtención de los datos se logra mediante un programa que permite trabajar con un modo gráfico y un modo texto. El intervalo de temperatura, con el cual se adquieren los datos, se dispone externamente; como así también la dispersión máxima tolerada. El programa hace una estadística con quince valores de tensión tomados del termómetro y con cinco valores de tensión tomados de la muestra, arrojando así una temperatura promedio y un valor de resistencia promedio, disminuyendo el ruido estadístico. Los datos tomados se grafican en pantalla y se archivan en disco para su procesamiento posterior.

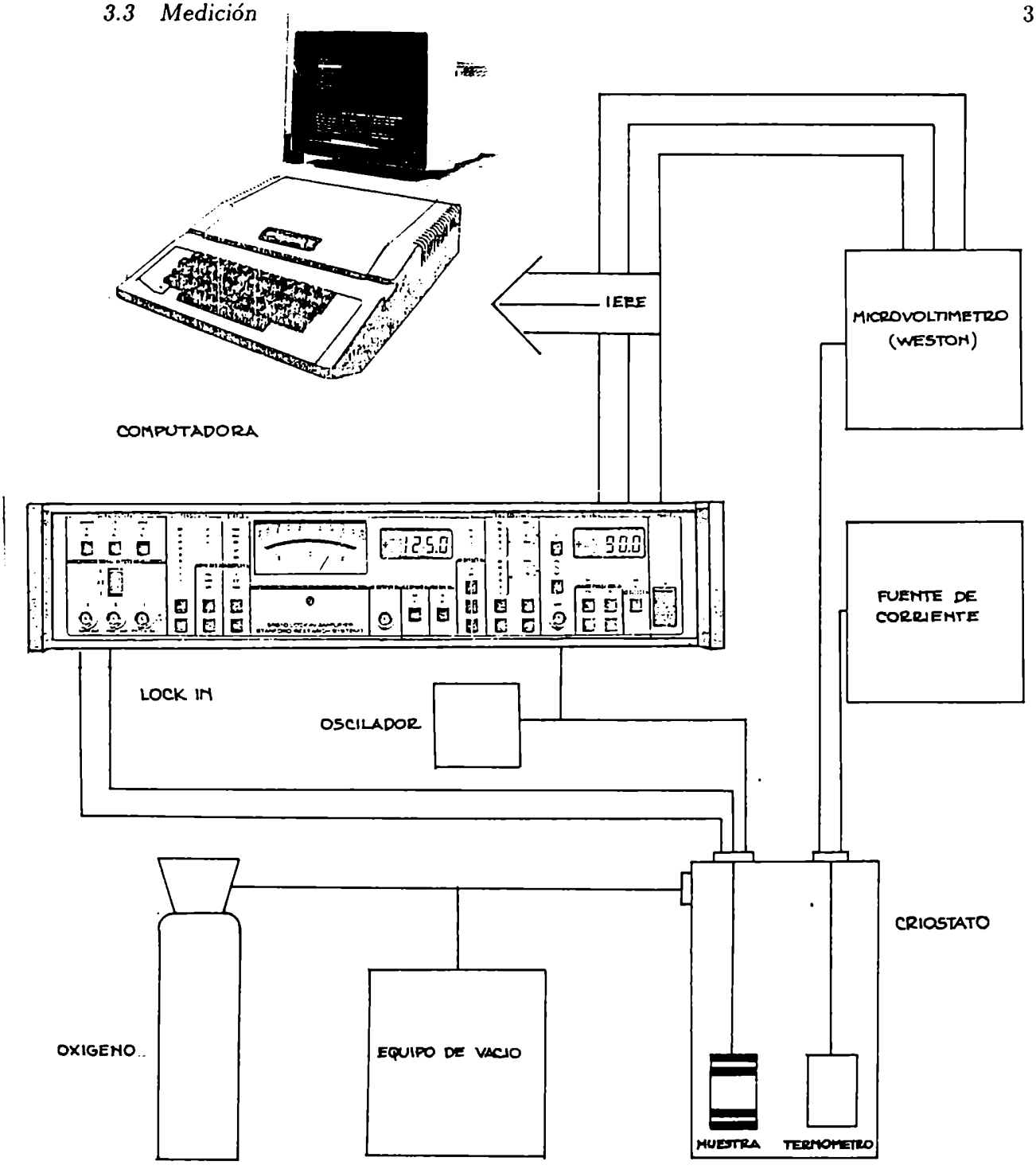

Figura 3.12: Esquema del sistema de medición.

4 EL CERAMICO $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y-\delta}Cl_y$

4.1 Introducción

El primer antecedente en cuanto a la incorporacion de halógenos en los SATC [51] resultó la supuesta incorporación de F en el compuesto de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. En este trabajo se mencionaba un increíble aumento en la temperatura crítica del compuesto que pasaba de los 90K a los 155K gracias a la incorporación de F. Este trabajo inicial motivó que muchos investigadores intentaran reproducir este efecto sin obtener el mismo resultado [52,61]. Más bien se obtuvieron resultados contradictorios ya que en ciertos casos era claro que el F se segregaba formando F_2Ba, mientras que en otros se hablaba de su posible incorporación sin que hubiera un acuerdo en cuanto a la posición que ocupaba en la estructura.

En cuanto al sistema de $La_2CuO_{4-\delta}$ (LSCO), el único antecedente de incorporación de halogenos hasta ese momento [62], era la incorporación de F, empleando este reactivo en su fase gaseosa a 350 C y durante breves tiempos de reacción (1.5 min.). Los resultados de DRX no mostraban cambios en los parámetros de celda, aunque se transformaba parte del compuesto no superconductor en uno superconductor con Tc = 35K (por susceptibiliadad AC se obtenía un shielding de un 11-44% dependiendo de la amplitud del campo magnético utilizado). Posteriormente [63,64], la incorporación de F_2 gaseoso se realizó a menor temperatura (200 C, P=1.3bar) y durante periodos de reacción más largos. Tiempos de reacción de hasta 20hs. mostraron la aparición de una fase superconductora de Tco=40-45K con presencia de segregaciones y cuya proporción disminuía con mayores temperaturas y tiempos de reacción. Los resultados de DRX mostraron esencialmente una deformación del parámetro c sin una obvia correlación con las propiedades superconductoras. Mediante difracción de neutrones observaron que el F_2 ocupaba tres posiciones estructurales correspondientes a las dos del oxígeno y la tercera a la posición inersticial

propuesta para el oxígeno en el compueso enriquecido en oxígeno $La_2CuO_{4+\delta}$ [65]. También se intentó incorporar Cl en forma gaseosa al compuesto $La_2CuO_{4-\delta}$ [66] obteniendose parcialmente una fase superconductora de Tco = 40K. Los autores correlacionan la aparición de la fase superconductora con la deformación estructural caracterizada por **un incremento del parámetro** c al aumentar la temperatura a la que se realiza la reacción.

Nosotros optamos por la incorporación de Cl en lugar de F en el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ ya que este último presenta un radio iónico muy similar al del oxígeno, lo que dificulta poner en evidencia su efectiva incorporación en la estructura mediante la técnica de difraccción de Rayos X, cuyos espectros son poco sensibles a las alteraciones en los átomos livianos, mientras que para el Cl, que posee un radio iónico un 30% mayor que el del oxígeno, sería esperable observar modificaciones en los parámetros de red a medida que se incorpora en la estructura. Se optó por una reacción en estado sólido ya que para la mayoría de los antecedentes donde se habian realizado reacciones mediante el halógeno en forma gaseosa, se observaron reacciones incompletas y en algunos casos solo superficiales.

Queremos describir ahora la incorporación del Cl al compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y-\delta}Cl_y$ (LSCCL) y para ello vamos a dar los detalles del proceso de síntesis, realizado por *el grupo de Química de la división Física del Sólido de la C.N.E.A. (Sede Central)*, así como las diferentes caracterizaciones realizadas con el fin de probar la efectiva incorporación del Cl, dando a lugar a un compuesto monofásico. Para ello, vamos a analizar los compuestos obtenidos mediante difracción de Rayos X (DRX) sobre polvos con el fin de obtener información sobre las posibles fases presentes en el material así como sus características estructurales. Por otra parte vamos a analizar la homogeneidad del material mediante la técnica de EDAX y también gracias a una microsonda. Detalles adicionales de lo expuesto en las próximas secciones pueden obtenerse en la publicación [67].

4.2 Síntesis

La síntesis del material se realiza mediante una reacción sólida donde se tiene especial cuidado con el estado y la pureza de los reactivos utilizados ya que es sabido que pequeñas concentraciones de impurezas tienen una notable influencia sobre las propiedades granulares de estos superconductores. Por otra parte, el La_2O_3 suele reaccionar con la humedad ambiente transformandose en $La(OH)_3$, y si no se tiene en cuenta esta alteración, se obtendran diferencias con la estequiometría deseada. Como modalidad general se emplearon drogas con una pureza de 3N.

Para incorporar Cl a la estructura del superconductor se decidió emplear LaOCl ya que de esta manera el Cl ya se encuentra unido quimicamente a uno de los elementos de la red, ya que en los casos donde se había intentado incorporar F en forma gaseosa en el compuesto de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, la reacción resultaba unicamente superficial sin que se lograra una incorporación uniforme en todo el material. Por lo tanto, para sintetizar el compuesto clorado, se mezcló LaOCl, La_2O_3, CuO y $SrCO_3$ en proporciones estequiométricas, se calentó en aire a 1000 C esta mezcla sobre un crisol de platino o de alumina y luego se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El polvo que se obtiene de esta reacción es estable a las condiciones ambientes del laboratorio pero en cuanto se lo sinterizaba era necesario guardar las pastillas en una atmósfera seca para evitar su descomposición, de la cual hablaremos posteriomente (ver sección 4.6).

4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los polvos obtenidos en la reacción que acabamos de describir al igual que el material sinterizado se estudiaron mediante DRX utilizando la línea del CuNi, mediante un barrido en ángulo tipicamente a 1/8 de grado a una velocidad de 2 grados por minuto, para ángulos θ tal que $33 \leq \theta \leq 71$. Los resultados observados en los espectros obtenidos mostraron un fondo normal, indicando una baja presencia de fase amorfa y para concentraciones

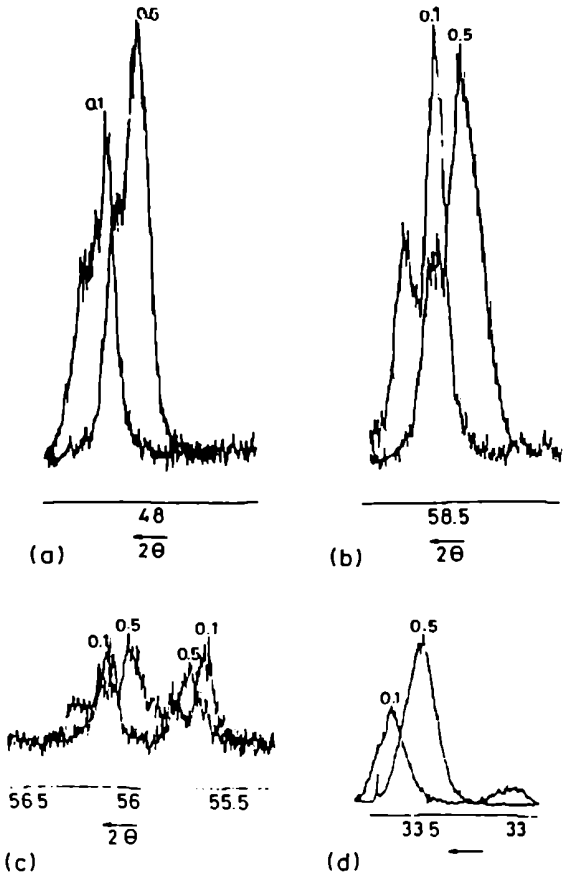

Figura 4.13: Espectros de DRX en polvos correspondientes a las direcciones a) 200, b) 213, c) 204 y 008 y d) 110 para las composiciones nominales con y=0.1 e y=0.5 con x=0.2

nominales de Cl $y \leq 0.5$ no se observaron picos que no correspondieran a una celda de LSCO levemente modificada, cuya estructura se describió en la sección 2 . En ningún caso se observaron picos correspondientes a la fase pura de LSCO. En la figura 4.13 vemos el corrimiento en los picos obtenidos en el espéctro de rayos X según las direcciones 200, 213, 214 y 008 para la concentración x=0.2 y para dos concentraciones de Cl diferentes. Los correspondientes parámetros de red, obtenidos para x=0.065 y x=0.2 y, en cada caso, para diferentes concentraciones nominales de Cl (y), pueden observarse en la figura 4.14 donde los resultados indican lo siguiente:

- Para x=0.065 se observa una dilatación en el eje cristalográfico c y también una leve dilatación en el a-b.La dilatación del eje c es coincidente con los resultados obtenidos

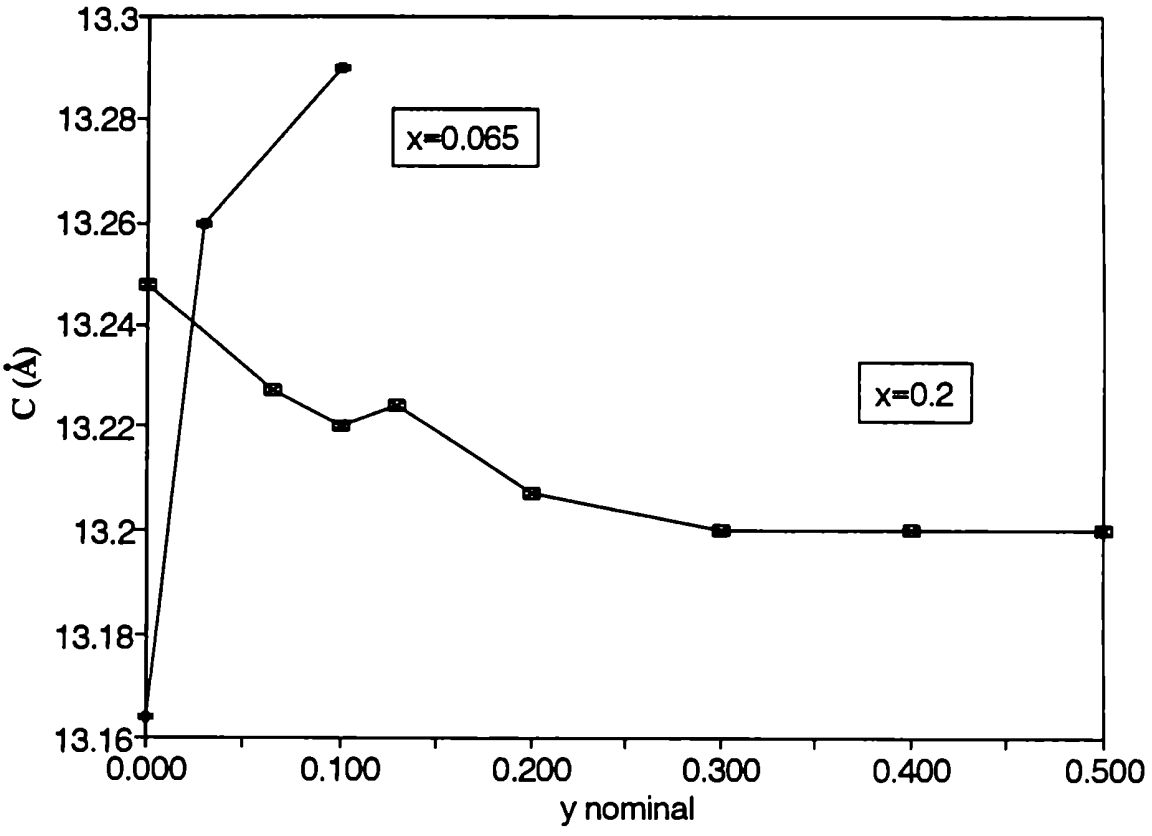

Figura 4.14: Eje cristalográfico c en función del valor nominal y de Cl para x=0.065 y x=0.2.

al clorar el compuesto sin Sr, $La_2CuO_{4-\delta}$ (sección 4.1) [66].

- Para $0.08 \leq x \leq 0.2$ se observa una contracción en el eje cristalográfico c y una dilatación a lo largo del eje a-b.

Como la alteración de los parámetros de red para $0.08 \leq x \leq 0.2$ es similar a la observada en el compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ a medida que se disminuye x, fue necesario realizar pruebas adicionales con el fin de determinar umbrales en la detección de impurezas para poder descartar la posibilidad de que el Cl no se estuviera incorporarando a la red, y que disminuyera el contenido de Sr del compuesto, generando segregaciones. Para ello

se realizaron síntesis [73] de diferentes posibles impurezas que contienen Cl, ($LaOCl$ y $SrCl_26H_2O$) con el fin de determinar a partir de que concentración se las podía detectar mediante la DRX. Los resultados indicaron [73] que estas impurezas podían resolverse a partir de una concentración en peso de un 2% y de un 3% respectivamente. Como estas impurezas nunca fueron detectadas para $y \leq 0.5$ con x=0.2, sabemos que de encontrarse en el material sintetizado, se hallan en concentraciones menores que las mencionadas. Por lo tanto si el Cl disminuyera la concentración de Sr presente en el material sintetizado, segregándolo como $SrCl_26H_2O$, lo hará a lo sumo hasta un valor de $x = 0.12$. Si toda la variación de los parámetros de red se debiera a una disminución de x (Sr), este debería encontrarse para las síntesis con $0.1 \leq y \leq 0.5$ en concentraciones tales que $0.065 \leq x \leq 0.1$ [13], y cuyas segregaciones deberíamos detectar. Al no ser así, podemos afirmar que los cambios observados en los ejes cristalográficos se deben a una efectiva incorporación del Cl a la estructura del superconductor $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$.

Por otra parte, mediciones de magnetización DC realizadas mediante un SQUID [83] indicaron una expulsión de flujo de un 35% para campos magnéticos de hasta 100 Oe [1] Esto pone una cota inferior para el volumen superconductor del material, debido a los efectos de tamaño (no se contabilizan las zonas superconductoras de dimensión $\sim \lambda$, que es la longitud de penetración del campo magnético). Por lo tanto, la fracción de material superconductor es mayor que un 35%, no pudiendo ser entonces un efecto filamentario debido a segregaciones de LSCO sin clorar. Este resultado, junto con las evidencias de DRX, indican que el LSCO clorado corresponde a una nueva fase superconductora.

4.4 En qué posición se ubica el Cl ?

El hecho de que para x=0.065 se observa una dilatación del eje cristalográfico c al incrementar el contenido de Cl, mientras que para $x \geq 0.08$ se observa lo contrario (ver Fig. 4.14), indica la preferencia del Cl a ocupar posiciones estructurales diferentes, ya

[1] Más detalles sobre estos experimentos podrán encontrarse en la sección 4.8.

sea la posición del oxígeno apical, o bien la del oxígeno del plano $[CuO_2]$. No tenemos aquí una prueba de cuál es la posición substituída en cada caso, pero podemos aportar ciertos argumentos que hagan plausible determinarla. De todos modos, esto debería ser confirmado mediante experimentos de difracción de neutrones.

Si consideramos **el radio iónico del Cl**, $\simeq$ 30 % mayor que el del oxígeno, podría argumentarse que si la unión química fuera más iónica que covalente, ahí donde se observa una dilatación se ha incorporado el Cl.

Por otra parte, a partir de una cierta concentración de Sr el sistema manifiesta su preferencia a generar vacancias de oxígeno en el plano $[CuO_2]$ (sección 2.2). Si consideramos que a nivel de carga, el reemplazo de O^{-2} por Cl^{-1} (se libera un electrón) es similar al reemplazo de oxígeno por una vacancia (donde se liberan dos electrones), entonces sería esperable que el Cl reemplace preferentemente los oxígenos del plano , más teniendo en cuenta que la deformación de los parámetros de celda por la incorporación de Cl, cuando $x \geq 0.08$, es similar a la observada para las vacancias de oxígeno.

El compuesto $Sr_2CuO_{4-y}Cl_y$ tiene una estructura similar al que estudiamos, salvo que el Sr juega aquí el papel del La. En este compuesto la posición del Cl es la apical al Cu [79,80], y a medida que se dopa con Cl, la deformación observada en los parámetros de celda también corresponde a una dilatación del eje cristalográfico c.

Estos argumentos hacen plausible pensar que:

- Para x=0.065 el Cl se incorpora preferentemente en la posición del oxígeno apical.

- Para $0.08 \leq x \leq 0.2$ el Cl se ubica en los planos $[CuO_2]$.

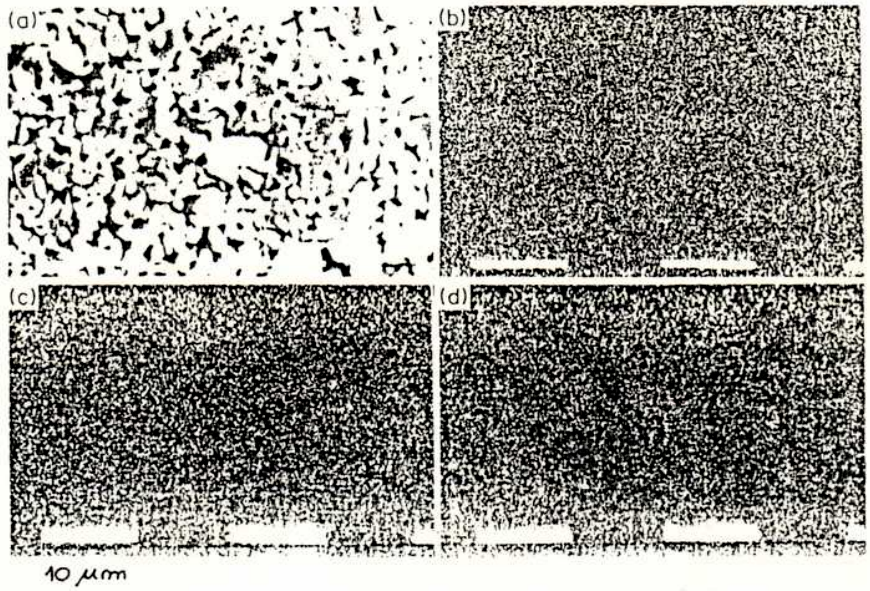

Figura 4.15: a) Micrografía de una muestra sinterizada de composición nominal $La_{2-x}Sr_xCuO_{3.8-\delta}Cl_{0.2}$ y mapeo mediante EDAX de b) Cu, c) Sr y d) Cl.

4.5 Homogeneidad

La homogeneidad de los materiales sintetizados fue verificada mediante el estudio de la distribución del Cu, Cl, La y Sr gracias a la técnica de EDAX y a una microsonda. Para las composiciones x=0.2 y para $0 \leq y \leq 0.5$ la Fig. 4.15 muestra un mapeo típico de los diferentes elementos citados, observándose la presencia simultánea de los distintos elementos, sin que se observen segregaciones. Resultados similares se obtuvieron mediante la microsonda, donde el Cl, el Sr y el La siempre fueron detectados juntos.

4.6 Degradación Atmosférica

La estabilidad de los materiales cerámicos que analizamos, bajo diferentes condiciones atmosféricas, es una información importante, que debe tenerse en cuenta a la hora de querer sacar conclusiones sobre propiedades básicas del material superconductor si no se quieren ver los resultados alterados por la presencia de segregaciones provenientes de la degradación atmosférica. Asimismo, las aplicaciones tecnológicas requieren un buen conocimiento sobre la capacidad del material de conservar sus propiedades características intactas bajo las diferentes condiciones atmosféricas. Es sabido que los materiales de la familia del La-Sr-Cu-O presentan una buena estabilidad bajo condiciones ambientes normales, mientras que para las mismas condiciones las muestras de YBaCuO se degradan. Luego de sintetizar $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y-\delta}Cl_y$, cuyas propiedades de transporte son el objeto de esta Tesis, se observó que expuesto a las condiciones ambientales sufría una fuerte degradación, por lo cuál se decidió estudiar su estabilidad a las condiciones atmosféricas [68].

Los resulados obtenidos son los siguientes:

1-) Los polvos y las muestras sinterizadas de $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ mantenidos bajo condiciones atmosféricas ambientales y mantenidos en contacto con el agua *no mostraron degradación.*

2-) Los polvos y las pastillas prensadas (no sinterizadas) del compuesto clorado $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-y-\delta}Cl_y$ con $0.1 \leq y \leq 1$ son estables bajo condiciones atmosféricas por varios meses, pero *se degradan en pocas horas si se las mantiene en contacto con el agua.*

3-) Las mismas muestras cloradas *sinterizadas* muestran una *evidente degradación bajo las condiciones de humedad ambientales.* El incrementar el contenido de Cl acelera

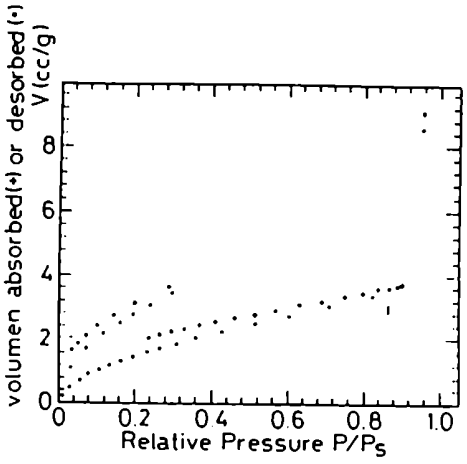

Figura 4.16: Isotermas de Adsorpción-Desorpción para muestras sinterizadas de (I) $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ y (II) para su derivado clorado con y=0.1.

este proceso, obteniendose una completa disgregación de una pastilla, dando a lugar a un polvo gris, para y=1.

4-) Los polvos y las pastillas sinterizadas de la mezcla de $LaO\dot{C}l$ con $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ *no mostraron degradación.*

También se obtuvo una estimación de la distribución del tamaño de poro en las muestras sinterizadas tanto del compuesto $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ como de su derivado clorado mediante el análisis de las isotermas de adsorpción (ver Figs. 4.16, 4.17). Como poro, se considera al volumen que conforman las cavidades intragranulares típicas en un material sinterizado. Por el método de medición, solo se estimaron los poros que se encuentran interconectados, no teniendose en cuenta aquellos que se encuentran conformando un volumen totalmente cerrado. No se realizaron estudios en cuanto a determinar si estos se encuentran aislados o bien correlacionados.

La histéresis observada, así como la concavidad de las curvas de la Fig. 4.16, muestran el comportamiento característico de un sólido microporoso [74].

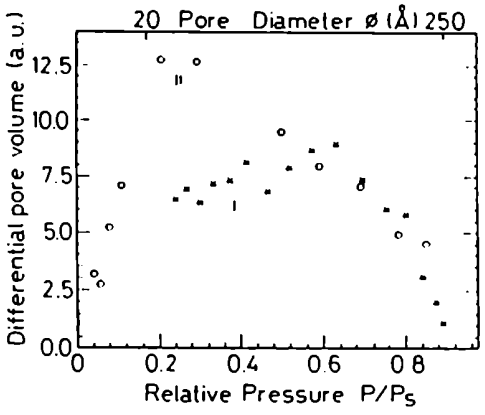

Figura 4.17: Distribución del tamaño de poro para (I) $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ y (II) para su derivado clorado con y=0.1.

La Fig. 4.17 muestra una estimación de la distribución del volumen de los poros para el material sinterizado clorado y sin clorar. Se observa que el material clorado presenta un máximo en la distribución de poros para un diámetro de 20-30A, mientras que el material no clorado para 30-60A. Estas diferencias no parecieran ser relevantes en cuanto al proceso de degradación, y estan relacionadas, en principio, a los diferentes materiales de partida y a su distribución en tamaño de grano.

El mecanismo propuesto para explicar los distinos comportamientos observados, se basa en que el agua proveniente de la humedad ambiente condensa en el material sinterizado debido a la presencia de los **pequeños poros**, disociandose en OH^- y en H^+, según pudo observarse para otros materiales cerámicos [75,76,77]. De esta manera, para el caso del material clorado, probablemente se forma HCl, siendo este ácido el responsable de la degradación observada.

Por lo tanto, resulta necesario guardar al compuesto $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-y-\delta}Cl_y$ una vez sinterizado en una atmósfera seca, con el fin de evitar su degradación por medio de la humedad ambiente y así preservar intactas sus propiedades.

4.7 Repetibilidad de las Síntesis

Numerosos son los parámetros que intervienen en la síntesis de un cerámico SATC y que tienen una importante influencia en sus propiedades eléctricas y superconductoras (SC): tipo de síntesis, molienda, tiempo de reacción, temperatura y rampas de temperatura, impurezas de los reactivos, condiciones del sinterizado, etc. Estas diversas etapas tienen una clara influencia sobre el cerámico sinterizado final, donde por ejemplo, se obtienen diferentes tamaños de granos, concentración de impurezas en borde de grano y densidad de defectos estructurales [81]. Estas diferencias determinan distintas propiedades eléctricas e influencian las características SC del material. En particular, las propiedades SC van a ser una buena zonda para detectar diferencias entre materiales, debido a la pequeña longitud de coherencia $\xi_0 = 10 - 30\mathring{A}$.

Si ahora consideramos el compuesto LSCCL, deberemos sumar a todas estas variables la del contenido real de Cl que queda en la estructura luego de los procesos térmicos. Resultados preliminares de pirohidrólisis y de titulaciones químicas [82], revelaron que durante el calcinado de reacción se libera Cl_2 y que por lo tanto, el contenido real de Cl es menor que el nominal. Esto también fué verificado midiendo los parámetros de DRX y la resistividad $\rho(T)$ (Fig. 4.18) para dos muestras cloradas de igual estequiometría (x=0.2, y=0.065; 0.13) y simultáneo proceso de síntesis, donde la única variable correspondió al tiempo de sinterizado (1h. y 3h.). El hecho de que las muestras con mayor tiempo de sinterizado presenten un mayor parámetro c, una menor resistividad y una menor pendiente es consistente con una disminución del contenido de Cl, como se presenta en la sección 5.

Por otra parte, el uso de diferentes marcas de droga para el La_2O_3 (todas con 3N de pureza) (Fig. 4.19) y de diferentes crisoles para realizar la síntesis (platino o alúmina) (Fig. 4.20), determina importantes diferencias en la resistividad eléctrica del LSCO clorado y sin clorar. Para el material no clorado, esto puede estar relacionado con distintas cantidades y tipos de segregaciones, no visibles por DRX, o con la contaminación debida al material del crisol, con principal influencia en bordes de grano y por lo tanto, en la

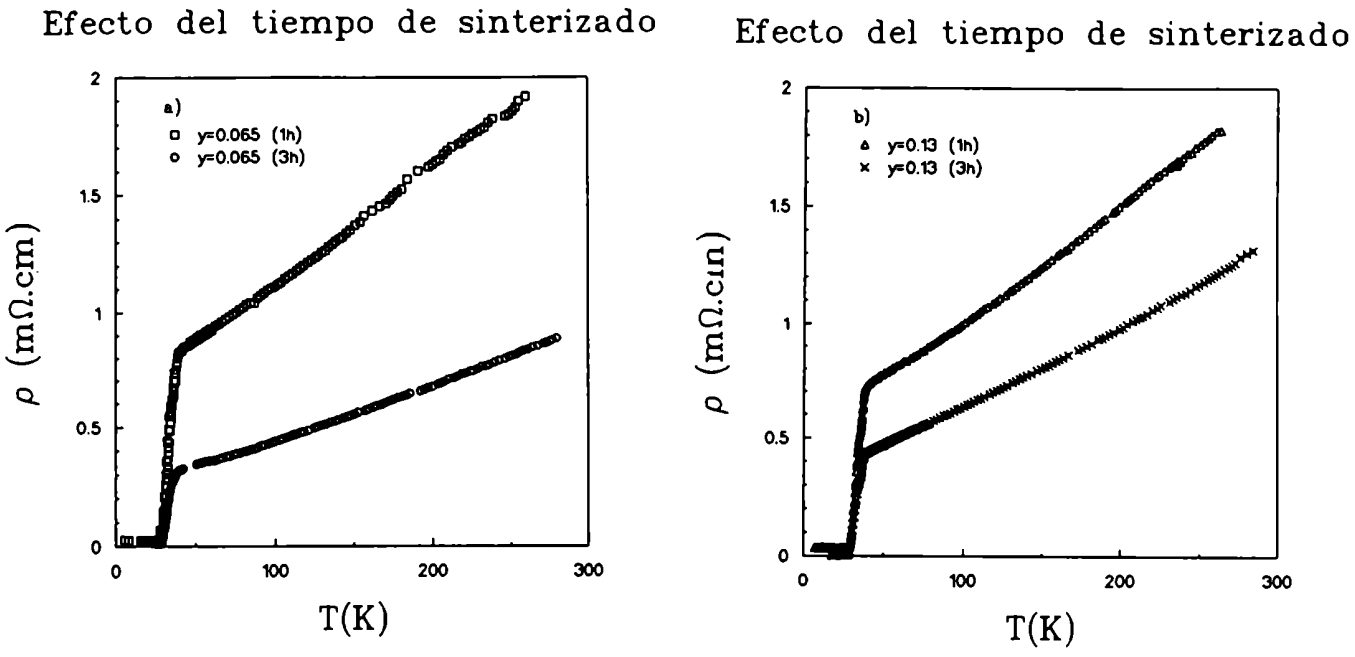

Figura 4.18: Efecto del tiempo de sinterizado (1h. y 3hs.) para el compuesto LSCCL con a) x=0.2, y=0.065 y b) x=0.2, y=0.13.

resistividad eléctrica y en la transición SC. En cuanto al material clorado, además de estas contribuciones, deberá considerarse los factores que alteran la difusión del Cl en los procesos térmicos, ya que el contenido real de Cl en la estructura dependerá de dicha difusión.

Por lo tanto, solo debe tomarse como indicativo el valor nominal de Cl (y), y considerar que los parámetros que hemos escrito en función de él son dependientes de las numerosas condiciones de síntesis. Es por ello, que en cada caso donde estudiamos la influencia del cloro en $\rho(T)$, lo hicimos comparando muestras sintetizadas en **idénticas** condiciones.

En algunas síntesis de LSCO, para distintos valores de x, se llegaron a observar altos valores de $\rho(T)$ y de $\frac{\delta\rho}{\delta T}$, no consistentes con los resultados obtenidos por otros autores [5] (hasta un factor 3-4 mayores) ni con el valor de $T_c(x)$ según [13]. Observaciones mediante microscopía SEM confirmaron la mala conectividad de los granos del sinterizado, consistentemente con el hecho de que las pastillas del material resultaban facilmente que-

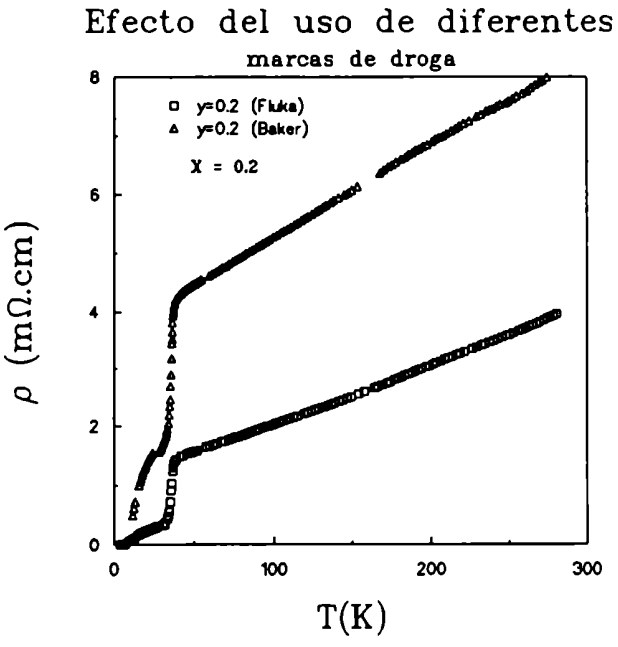

Figura 4.19: Efecto del uso de diferentes marcas de droga La_2O_3 para la síntesis del compuesto LSCCL con x=0.2 e y=0.2.

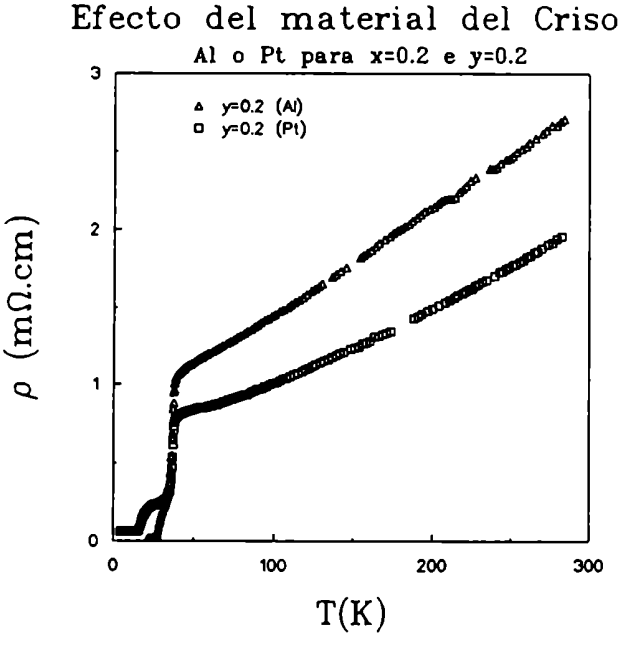

Figura 4.20: Efecto del material del crisol empleado para la síntesis del compuesto LSCCL con x=0.2 e y=0.2.

bradizas. Por lo tanto, los valores anómalos obtenidos mediante $\rho(T)$ estaban ligados a un problema geométrico, derivado de una mala evaluación del área de conducción del material, debido a la insuficiente conectividad de los granos del sinterizado, que determinaría un área de conduccción efectiva menor que la estimada. La incorporación de pocas partes de Cl pareciera mejorar la conectividad de los granos, ya que se observaron valores de $\rho(T)$ y de $\frac{\delta\rho}{\delta T}$ cercanos a los publicados para el material no clorado [5]. Esto hace plausible que para el resto de las muestras cloradas, este problema *geométrico* tenga poca o ninguna influencia en los valores estimados de $\rho(T)$. Además, el hecho de que con el Cl varíen parámetros cuta dependencia no es ciertamente geométrica (por ej. T_0 y T_{min} ligados al régimen de conducción por V.R.H., cuya descripción puede encontrarse en la sección 6) descarta que las variaciones en $\rho(T)$ con el Cl tengan unicamente su origen en esta mala estimación del factor geométrico.

4.8 Propiedades Superconductoras

El efecto del Cl en las diversas propiedades superconductoras (SC) no es el objeto de esta Tesis. Sin embargo, el estudio de cómo se modifican dichas propiedades por la incorporación del Cl y su correlación con las propiedades de transporte eléctrico pueden aportar información acerca de los materiales y de los mecanismos que regulan la nueva superconductividad de los SATC.

En cuanto a la expulsión de campo magnético, solo se realizó una medición mediante un SQUID, para una muestra representativa de composición x=0.2 e y=0.13 , gracias a la colaboración del Laboratorio de Bajas Temperaturas del C.A.B. [83]. Esta medición fué importante para determinar que la superconductividad en los compuestos clorados es una propiedad del conjunto del material ("bulk") y no de algún filamento, no detectable por DRX y que podría provocar una transición resistiva.

Los resultados obtenidos pueden verse en la Fig. 4.21 y muestran la expulsión de flujo del material al variar la temperatura, en experimentos donde se aplicaron distintos

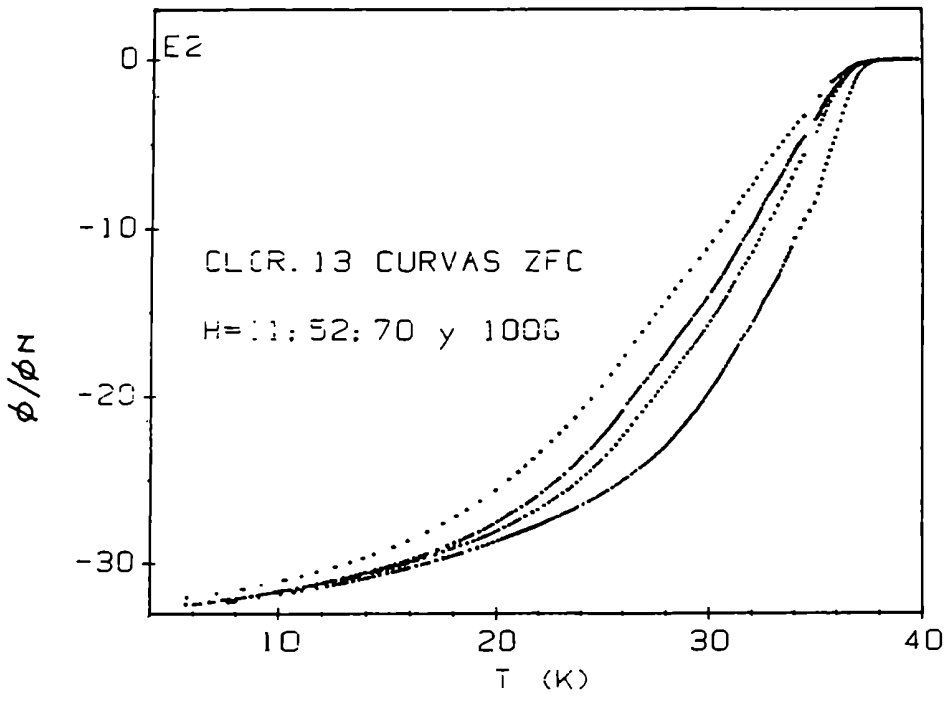

Figura 4.21: Mediciones de magnetización DC mediante un SQUID en función de T y del campo magnético aplicado para el compuesto LSCCL con x=0.2 e y=0.13.

campos magnéticos luego de haber enfriado hasta 4K (ZFC).

Siempre que el flujo expulsado ($\Delta\phi$) sea proporcional al campo magnético aplicado (H), lo cuál se produce si hay efecto Meissner, se obtendrá una constante graficando $\frac{\Delta\phi}{\phi_N}$ vs. H a T=cte, donde ϕ_N es el flujo del campo magnético H en la muestra en el estado normal. En la Fig. 4.22 hemos graficado $\frac{\Delta\phi}{\phi_N}$ vs. H, donde se puede observar la existencia de tres zonas:

I) $\frac{\Delta\phi}{\phi_N}$ decrece al incrementar H hasta $H_{C_2}^J$.

II) $\frac{\Delta\phi}{\phi_N}$ se mantiene constante para $H_{C_2}^J < H < H_{C_1}^G$.

III) $\frac{\Delta\phi}{\phi_N}$ decrece nuevamente para $H \geq H_{C_1}^G$.

Estos resultados pueden interpretarse considerando el diagrama de fases obtenido para el material cerámico no clorado [17], donde se manifiestan las características granulares que mencionamos en la sección 1.3.1. En efecto, en la zona **I** el campo magnético va desacoplando las islas superconductoras que conforman una juntura Joshepson, hasta que

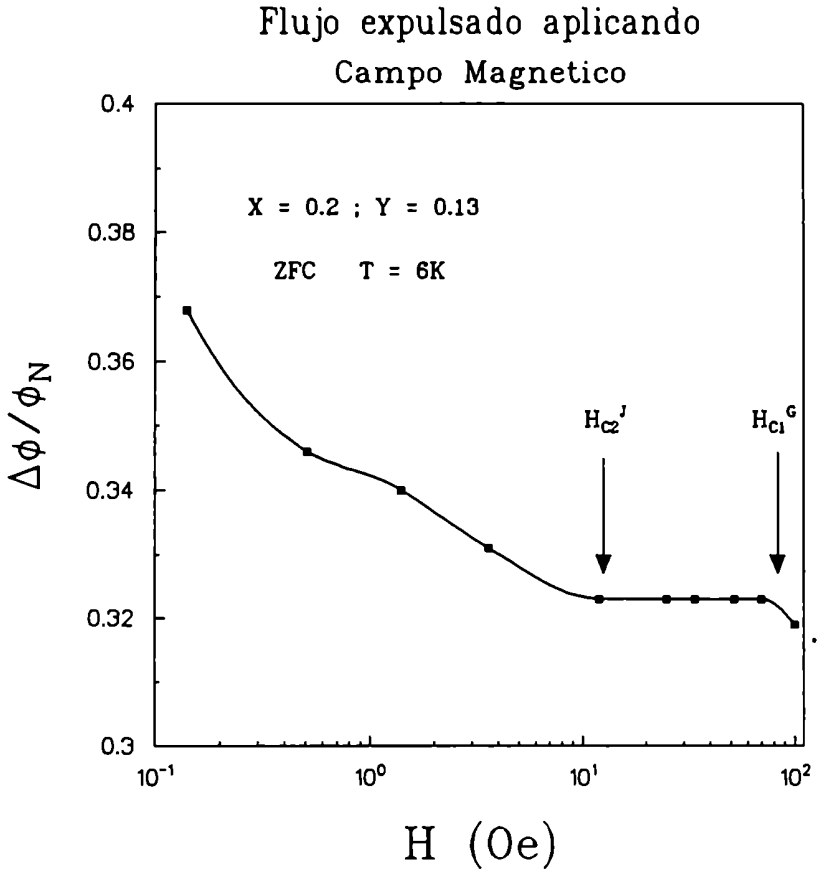

Figura 4.22: Expulsión de campo en función del campo magnético aplicado a T=6K para el compuesto LSCCL con x=0.2 e y=0.13. $H_{C_2}^J$ indica el campo crítico superior de las junturas Joshepson y $H_{C_1}^G$ el correspondiente inferior de las islas superconductoras.

se alcanza el campo crítico superior de la misma, H_{C2}^{J}. A partir de ahí, las islas se encuentran desacopladas en cuanto a magnetización DC se refiere, y se observa la expulsión de flujo del efecto Meissner de las mismas, hasta que se alcanza su campo crítico H_{C1}^{G}, donde las empiezan a penetrar los vórtices. Por lo tanto, si tomamos los datos de $\frac{\Delta\phi}{\phi_N}$ a T=cte para un campo $H_{C2}^{J} < H < H_{C1}^{G}$, tendremos una estimación de la expulsión de campo magnético que proviene unicamente de las islas SC desacopladas. La expulsión obtenida a T=6K es del orden de un 35%. Considerando los efectos de tamaño y la porosidad de estos materiales (60-70% de su densidad teórica), este valor pone una cota inferior importante a la fracción superconductora de este material.

La transición superconductora medida mediante resistividad eléctrica mostró, en la mayoría de las muestras del compuesto LSCCL, características de una marcada granularidad (sección 1.3.1). Como se puede ver en la Fig. 4.23, la transición se inicia con una brusca y estrecha caída en ρ (tipicamente cae un 60-95% en 2-3K), correspondiente a la transición superconductora de las islas. Posteriormente se observa un largo plateau, característico de estas muestras cloradas, y luego una zona afectada por bajos campos magnéticos (se ven claros efectos para 20 Oe), donde tenemos acoplamiento Joshepson disipativo por fluctuaciones térmicas de la fase del parámetro de orden de las zonas SC [84]. Finalmente, tenemos la percolación resistiva.

Un resultado llamativo, es la falta o la muy leve variación de la temperatura de inicio de la superconductividad (T_{co}) con el contenido de Cl, para muestras con $x \geq 0.1$. Esto puede observarse en la Fig. 4.24, donde a pesar que las distintas muestras LSCCL presentan importantes diferencias en $\rho(T)$ y en $\frac{\delta\rho}{\delta T}$, las T_{co} son iguales, dentro de una variación de 1.5K, no siempre correlacionable con el contenido de Cl. Esto no es así para menores concentraciónes de Sr, ya que para x=0.065 se observó una disminución en T_{co} al incorporar Cl, como puede verse en la Fig. 4.25.

Resulta natural suponer que si no se observan variaciones en T_{co} con la incorporación de Cl, esto se debe a la presencia de una fase filamentaria no clorada, capaz de

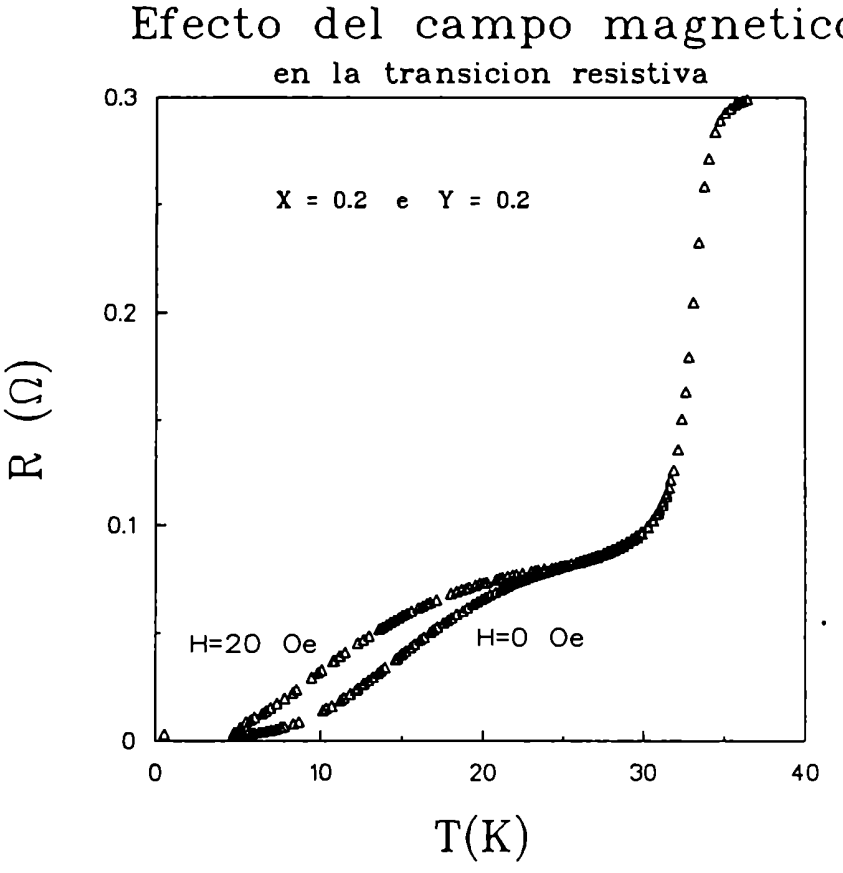

Figura 4.23: Transición superconductora del compuesto LSCCL con x=0.2 e y=0.2 donde también se muestra el efecto de un bajo campo magnético (20 Oe).

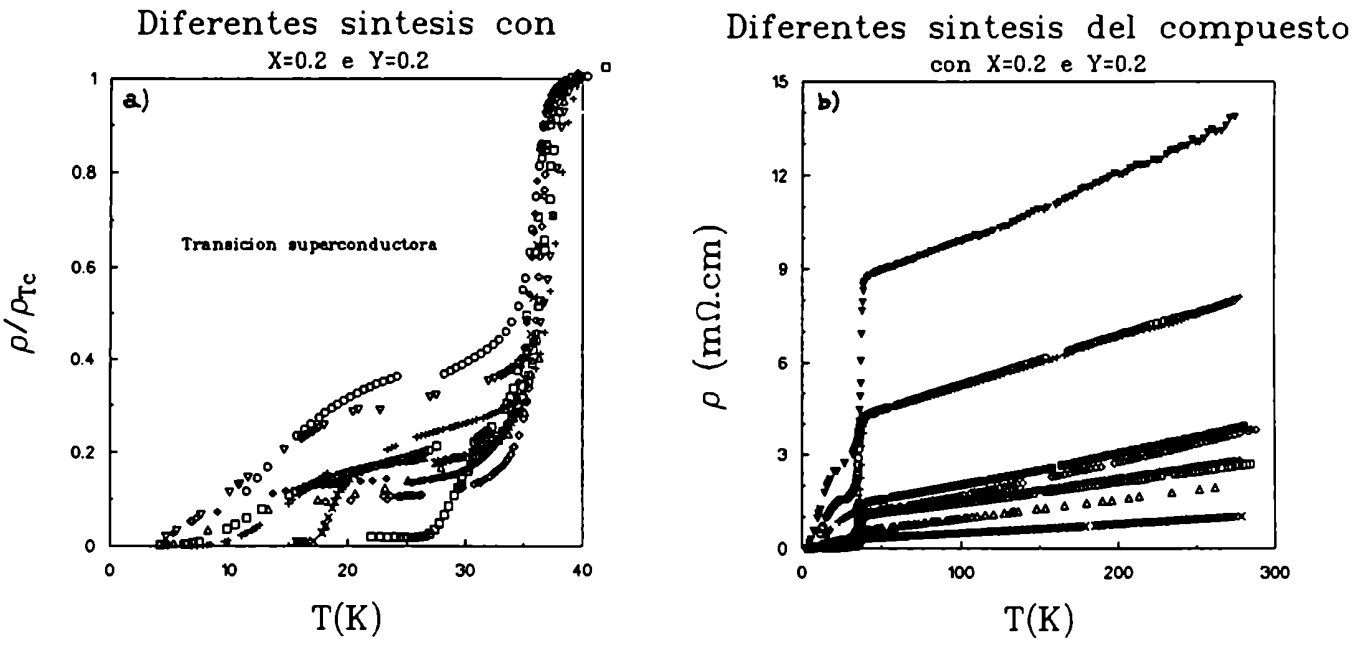

Figura 4.24: a) Transición superconductora y b) $\rho(T)$ del compuesto LSCCL con x=0.2 e y=0.2 (nominales), correspondientes a diferentes síntesis.

provocar una percolación SC en las mediciones de $\rho(T)$. Sin embargo, el hecho de que se haya observado una expulsión de campo magnético "bulk", junto con la falta de picos correspondientes a la fase no clorada en los espéctros de DRX, descarta esta posibilidad. El único esquema que puede oponerse a esta interpretación estaría sustentado en una prolongación de la imagen de Jorgensen [38] (ver sección 2.2), donde para $0.1 \leq x \leq 0.2$ deberíamos tener una única fase SC no afectada por el Cl y con $x = 0.15$ (responsable de la T_{co} y de la expulsión de campo magnético), **intercrecida** en una matriz metálica no SC, donde se alojaría el Cl introducido. Sin embargo, según los resultados de otros autores [41] no resulta clara la validez de esta imagen, y menos su prolongación para las muestras cloradas con $0.1 \leq x \leq 0.2$, por lo cuál resulta más plausible considerar la efectiva incorporación del Cl en la fase SC "bulk".

De esta manera, los efectos del Cl en T_{co} retoman el cuestionamiento realizado en la sección 2.5 sobre *cuáles son los factores que determinan la dependencia de* T_{co} *con el*

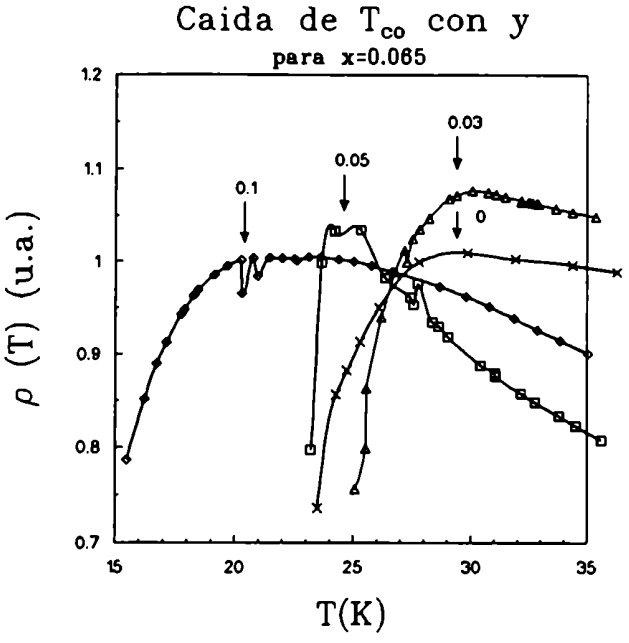

Figura 4.25: Transición superconductora del compuesto LSCCL con x=0.065 e y=0; 0.03; 0.05; 0.1; donde las flechas indican T_{co}.

contenido x *de Sr*, en el sistema LSCO. Habíamos mencionado que tanto la reducción de la densidad de portadores como el establecimiento de un orden AF de largo alcance o la localización electrónica eran posibles candidatos a forzar la caída de T_{co} para $x \simeq 0.13$. A continuación vamos a sugerir como pueden relacionarse estas propiedades con la T_{co} para el caso de las muestras LSCCL.

Adelantando las conclusiones de esta Tesis, donde se muestra que el Cl, además de disminuir la densidad de portadores, afecta la localización electrónica, aumentándola para x=0.065 y disminuyéndola para $0.08 \leq x \leq 0.2$, sería posible considerar el esquema donde, **a pesar de la disminución del número de portadores, T_{co} no varíe gracias a la disminución del desorden estructural.** Si el número de portadores disminuye junto con un incremento de la localización electrónica, es plausible que T_{co} disminuya, como se observa para x=0.065 al incrementar el contenido de Cl, o para el compuesto no clorado, disminuyendo el contenido de Sr desde $x \simeq 0.13$. Queremos hacer notar que el incremento de la localización electrónica no es un factor suficiente para determinar una depresión

en T_{co}, salvo que la longitud de localización llegue a ser comparable a la longitud de coherencia superconductora, como se observó al desoxigenar el compuesto LSCO [7] (ver sección 2.4). Asimismo, el estudio de la localización electrónica en las muestras LSCCL que se presenta en la sección 5 y se discute en la sección 6, mostró que la longitud de localización no es suficientemente pequeña como para deprimir T_{co}, para el caso de las muestras bien oxigenadas. Resultaría entonces necesario considerar que el desorden estructural, en estos compuestos, puede alterar T_{co} sin que esto se de a través del mecanismo de la localización electrónica.

Otra posibilidad para interpretar la falta de variación de T_{co} al deprimir la densidad de portadores para las muestras cloradas donde $0.08 \leq x \leq 0.2$ estaría ligada a una postergación del establecimiento del orden AF tridimencional, como se tiene para contenidos x de Sr tales que $x \leq 0.05$ (ver sección 2.5). De ser así, esto debería estar relacionado con una frustración del acoplamiento de los espines del Cu por la presencia del Cl en la posición estructural que ocupa para ese dopaje. Esto podría verificarse mediante experimentos de difracción de neutrones [47].

Los resultados que presentamos en esta Tesis no nos permiten clarificar mejor la razón que fija la dependencia de T_{co} con el contenido de Cl, pero, descartando la posibilidad de segregaciones, pensamos que los resultados aquí expuestos proponen una revisión de los mecanismos que determinan el establecimiento de la superconductividad para los SATC.

5 RESULTADOS

Resistividad Eléctrica del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$

5.1 $\rho(T)$ para x =0.065 e y =0.03 variando el contenido de oxígeno δ

La idea fué estudiar si el rol desempeñado por el oxígeno en el compuesto no clorado [5,7] se alteraba por la presencia del halógeno. Al mismo tiempo, considerando la necesidad de trabajar con muestras en igual estado de oxigenación, se determinó el tiempo característico de difusión del oxígeno, con el fin de tener en cuenta los tiempos necesarios para lograr una efectiva oxigenación del material.
La Fig 5.26 muestra la variación de resistividad en función del tiempo para un proceso de desoxigenación a T=800K a una presión P=10^{-4} Torr. Esta curva pudo ser ajustada mediante la expresión 5.18:

$$\rho(T) = \rho 0\ (1 - e^{-t/\tau}) \tag{5.18}$$

Se obtuvo un tiempo característico τ=15 min. De esta forma, se fijó en 60 min. el tiempo necesario de recocido en oxígeno para obtener una saturación y una distribución homogénea del mismo en el material.

Por otra parte, se realizó una sistemática variando el contenido de oxígeno del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$ con x=0.065 e y=0.03 mediante recocidos a 800K en atmósferas con diferenes presiones parciales de oxígeno. En la Fig. 5.27 se puede observar el efecto en $\rho(T)$ de dichos recocidos, donde se han omitido ciertas curvas para la claridad del gráfico.
Se observa un incremento de ρ a medida que se desoxigena, con una notable alteración del régimen de conducción a bajas temperaturas. Las pendientes α no parecieran verse afectadas por los distintos valores de δ.

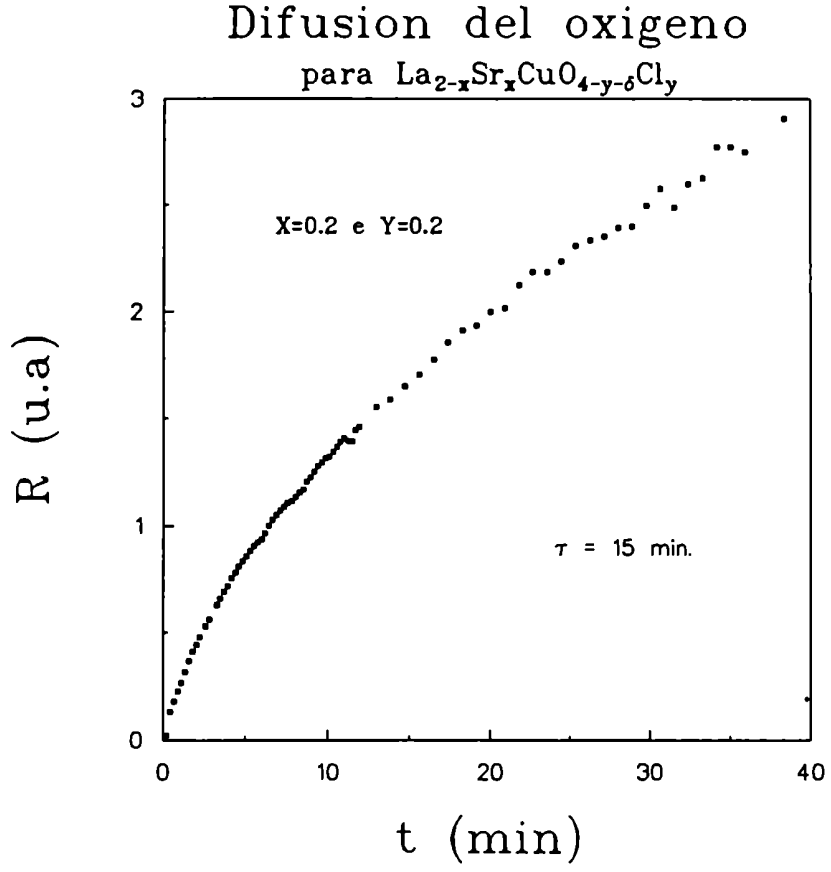

Figura 5.26: Variación de $\rho(T)$ del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$ con x=0.065 e y=0.03 para un proceso de desoxigenación a T=800K a una presión P=10^{-4} Torr.

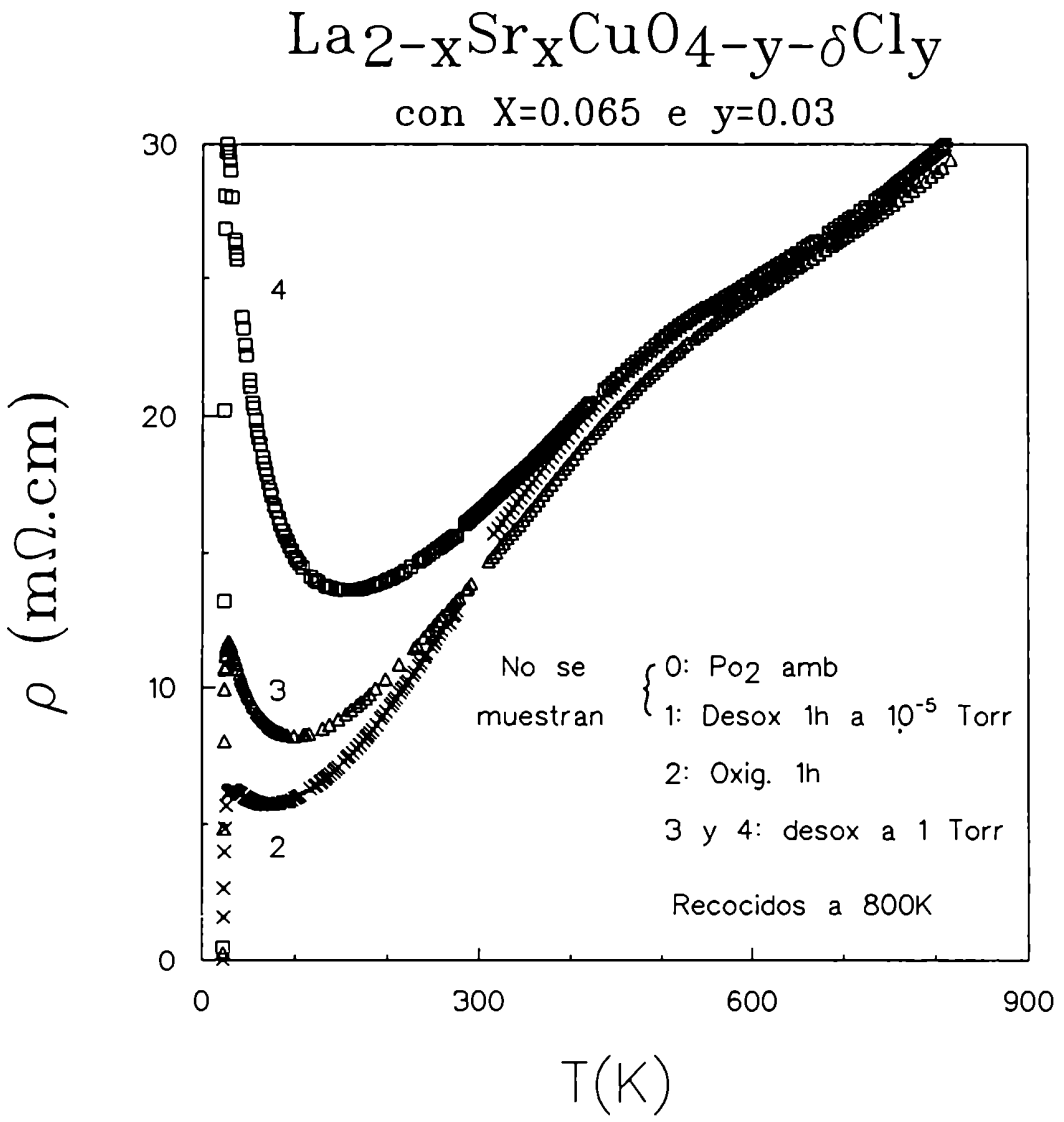

Figura 5.27: $\rho(T)$ del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$ con x=0.065 e y=0.03 donde se ha variado el contenido de oxígeno (δ).

5.2 $\rho(T)$ para x =0.065 e y variable

Se midió la resistividad eléctrica $\rho(T)$ del compuesto con contenido de Sr fijo x=0.065 e y variable (y=0; 0.03; 0.05) para temperaturas $20K < T < 800K$. Los resultados se muestran en la Fig 5.28.
Se observa un régimen lineal para temperaturas $T \geq 600K$ y un comportamiento tipo semiconductor a bajas temperaturas, previo a la transición superconductora.

5.3 $\rho(T)$ para x =0.1 e y variable

Se midió la resistividad eléctrica $\rho(T)$ del compuesto con contenido de Sr fijo x=0.1 e y variable (y=0; 0.03; 0.05) para temperaturas $20K < T < 800K$. Los resultados se muestran en la Fig 5.29.
En este caso, también observamos un régimen lineal para temperaturas $T \geq 600K$ y un comportamiento tipo semiconductor a bajas temperaturas, previo a la transición superconductora.

5.4 $\rho(T)$ para x=0.2 e y variable

Se midió la resistividad eléctrica $\rho(T)$ del compuesto con contenido de Sr fijo x=0.2 e y variable (y=0; 0.05; 0.065; 0.13; 0.16; 0.2) para temperaturas $4K < T < 300K$. Los resultados se muestran en la Fig 5.30.
Se observa una conducción lineal (tipo metálica) en todo el rango de conducción normal, con un incremento en $\rho(T)$ ($\frac{\rho_y(T_{amb})}{\rho_{y=0}(T_{amb})}$ = 1 hasta 4) y en $\alpha = \frac{\delta\rho}{\delta T}$ ($\frac{\alpha_y}{\alpha_{y=0}}$ = 1 hasta 3) a medida que se incrementa y.

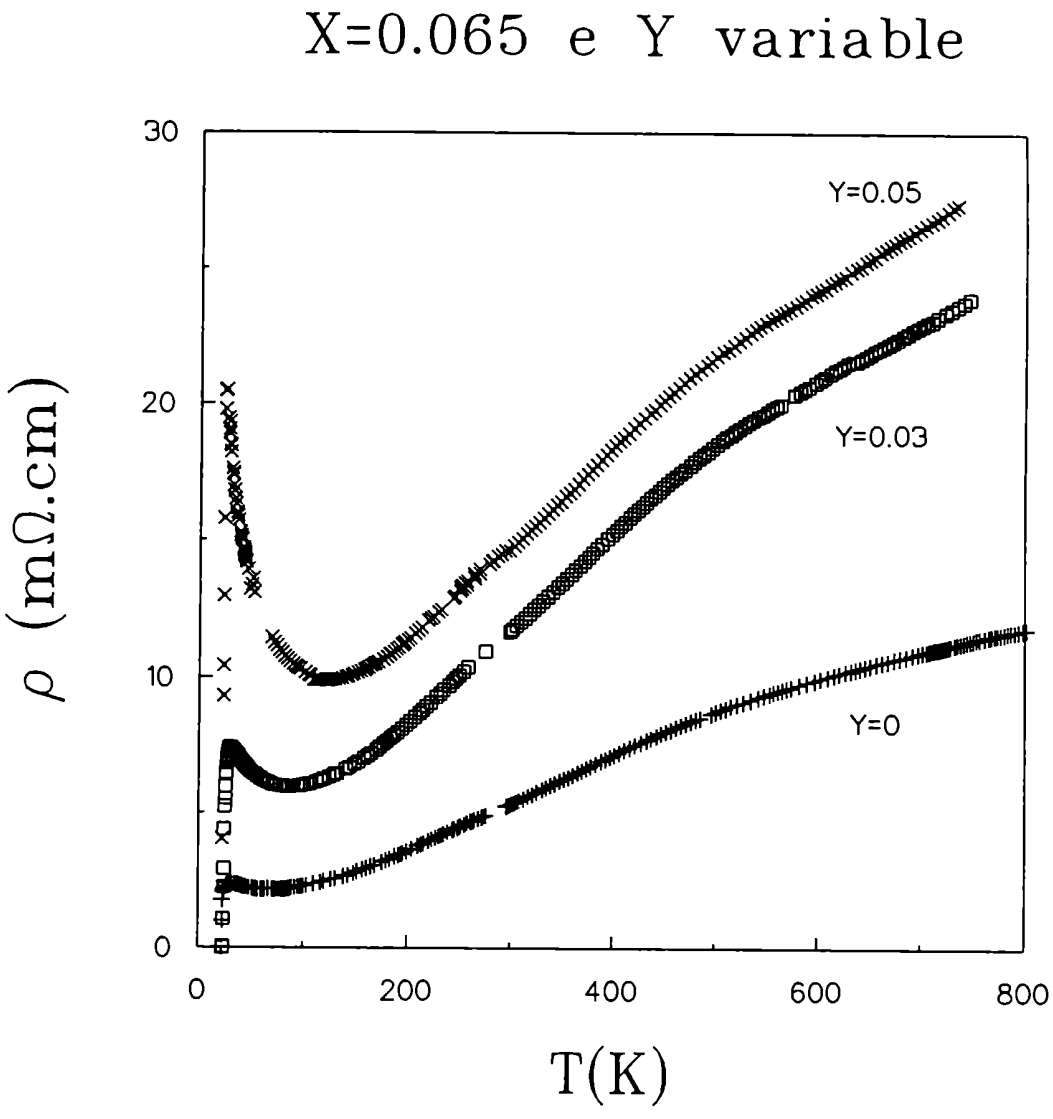

Figura 5.28: $\rho(T)$ del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$ con x=0.065 e y=0; 0.03; 0.05 tratado en atmósfera de oxígeno.

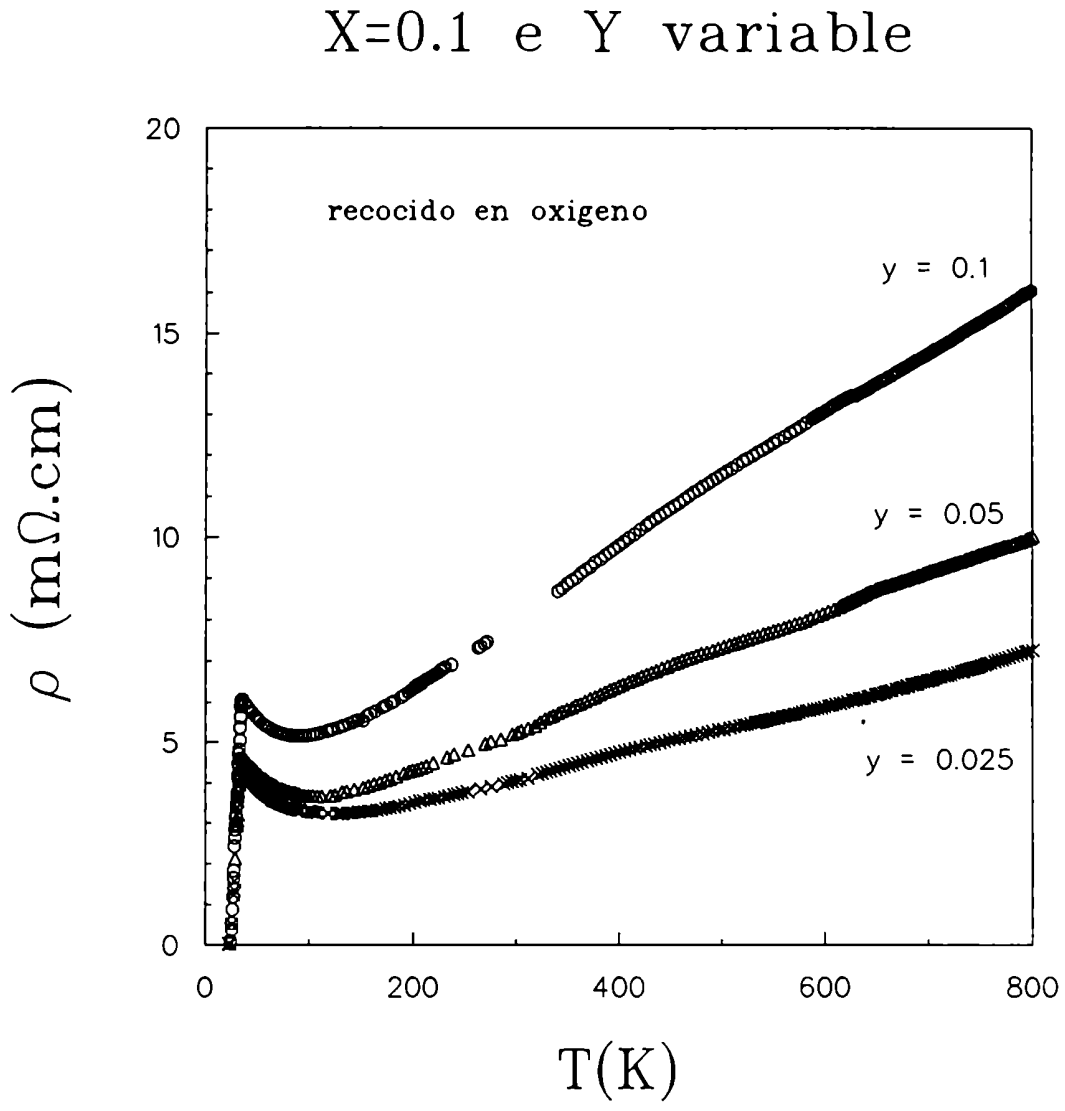

Figura 5.29: $\rho(T)$ del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$ con x=0.10 e y=0.025; 0.05; 0.10 tratado en atmósfera de oxígeno.

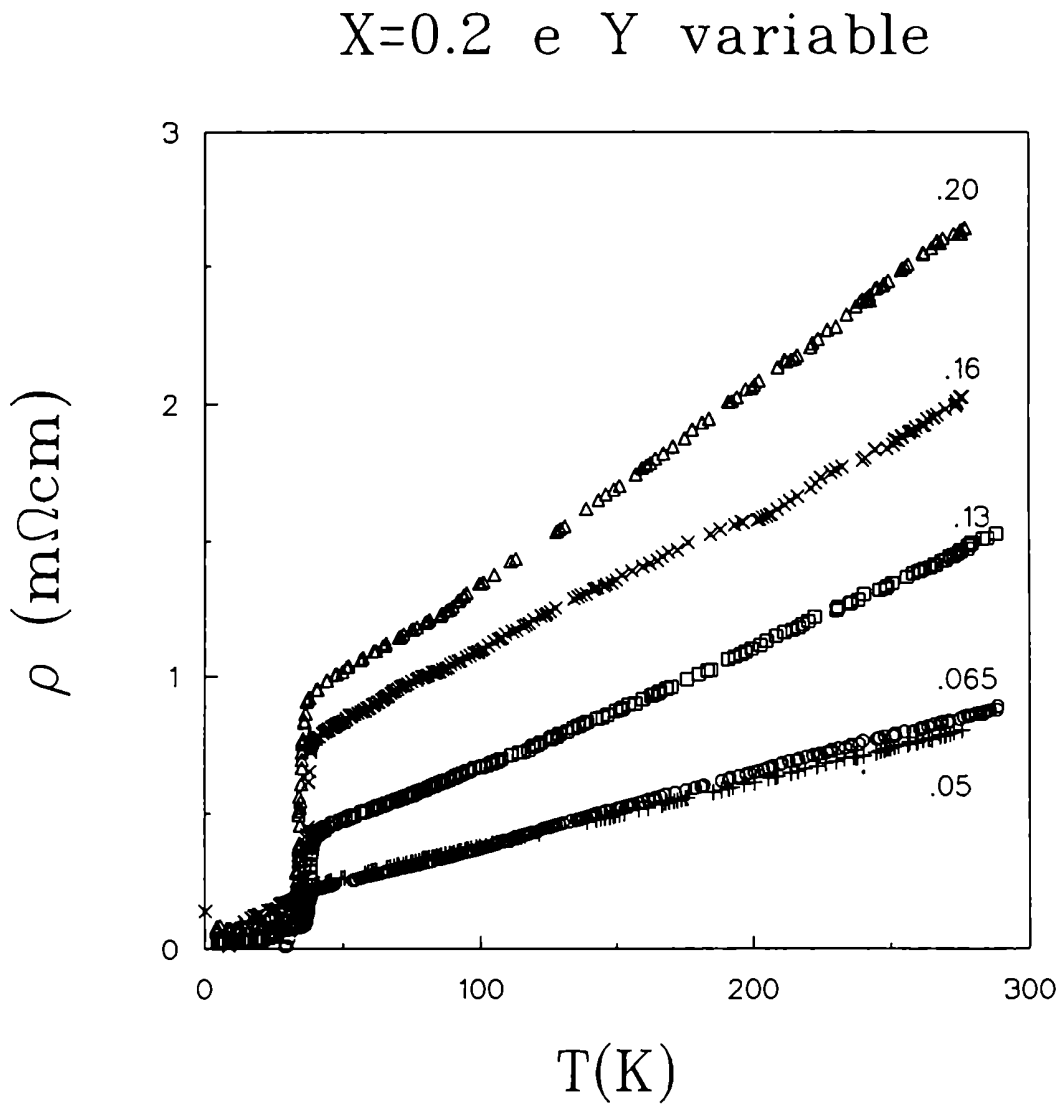

Figura 5.30: $\rho(T)$ del compuesto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta-y}Cl_y$ con x=0.2 e y=0; 0.05; 0.065; 0.13; 0.16; 0.2 .

6 DISCUSION

6.1 Marco Teórico

Como discutimos en la sección 1.3.3, vamos a analizar los resultados obtenidos dentro del marco teórico de los líquidos de Fermi [31] y basándonos, cuando la descripción lo requiera, en el modelo de conducción por estados localizados (V.R.H.) desarrollado por Mott [34], con la idea de poder marcar la posible influencia de las substituciones realizadas. Esto lo hacemos sin pretender inferir las leyes fundamentales que gobiernan la conducción eléctrica sino unicamente tratando de correlacionar resultados experimentales con alguna imagen posible.

6.2 Variación de la densidad de portadores n con el Cl

Vamos a analizar el regimen de conducción metálico de las curvas de resistividad $\rho(T)$ para las distintas concentraciones x de Sr e y de Cl (ver Figs. 5.28, 5.29, 5.30). Podemos aquí aplicar el formalismo descripto en 1.4. Para las concentraciones de Sr tales que $x \leq 0.12$ es necesario analizar las curvas $\rho(T)$ solo para $T \geq 600$K, ya que para estas composiciones el sistema presenta un régimen de conducción por estados localizados a bajas temperaturas que modifica el transporte eléctrico hasta temperaturas cercanas a T ambiente. Para $400 \leq T \leq 600K$ se observa un régimen de conducción particular, anteriormente reportado para el material no clorado [5], que corresponde a la aparición de nuevos centros de dispersión termicamente activados, cuyo único efecto a una temperatura suficientemente alta ($T > 600K$) es el de contribuir a la resistividad con un término constante. Para la concentración $X = 0.2$ no es necesario restringir el intervalo de temperatura para analizar ya que se obtiene una conducción lineal en todo el rango hasta la transición superconductora. Por lo tanto, analizaremos en cada caso las curvas $\rho(T)$

para el rango de temperaturas donde el modelo de conducción metálica se mantiene válido.

En la Fig 6.31 hemos graficado $\alpha^{-3/2}$ como función de la resta del contenido nominal de Cl (y) al contenido de Sr (x), que según vimos en la sección 1.4.1, es proporcional a la densidad de portadores en un modelo de electrones libres. Si los mecanismos que intervienen en la dispersión inelástica no se vieran modificados por la incorporación de Sr o de Cl, debiera obtenerse una única recta que indicaría que efectivamente la densidad de portadores viene determinada por $x - y$. Con esto se estaría develando que uno de los roles jugados por el Cl en el transporte eléctrico es el de afectar la densidad de portadores, disminuyendo la densidad de huecos.

Anteriormente [5], se había mostrado que al incrementar el contenido de Sr se aumentaba la densidad de huecos, sin alterar otros mecanismos del transporte eléctrico (ver sección 2.4), aunque esto parecía no verificarse estrictamente para x=0.2.
La Fig. 6.31 muestra efectivamente dos rectas correspondientes a valores $x < 0.2$ y a x=0.2, en ambos casos con y variable. Los dos trazos punteados se han obtenido considerando las rectas que pasan por el origen y por los puntos $\alpha^{-3/2}(x - y)$ con $y = 0$, para $x < 0.2$ en un caso, y $x = 0.2$ en el otro. Esto se ha hecho así ya que el único valor de y que se conoce realmente es $y=0$. Para $y > 0$, sabemos que el valor real de Cl presente en el material (y_R) es menor que el valor nominal (y), por lo que sería razonable desplazar una cantidad $y - y_R$ hacia mayores abcisas todos los puntos obtenidos. Considerando el desplazamiento necesario en cada caso y el error en la ordenada de alrededor de un 20% (esencialmente proviene de factores geométricos), tendremos acotado el valor de y_R. A modo de ejemplo, la serie de muestras con $x = 0.2$ e $y = 0.2$ que presentamos en la Fig. 4.24 tendrían que $0.17 \leq y_R \leq 0.2$.

El hecho de que se hayan obtenido rectas prueba que efectivamente el Cl disminuye la densidad de portadores y que no afecta de otro modo a la resistividad eléctrica en el régimen metálico. Lo que aquí se está poniendo en claro es que para $x = 0.2$ se produce un cambio importante en los parámetros que afectan la conducción eléctrica y que fue posible

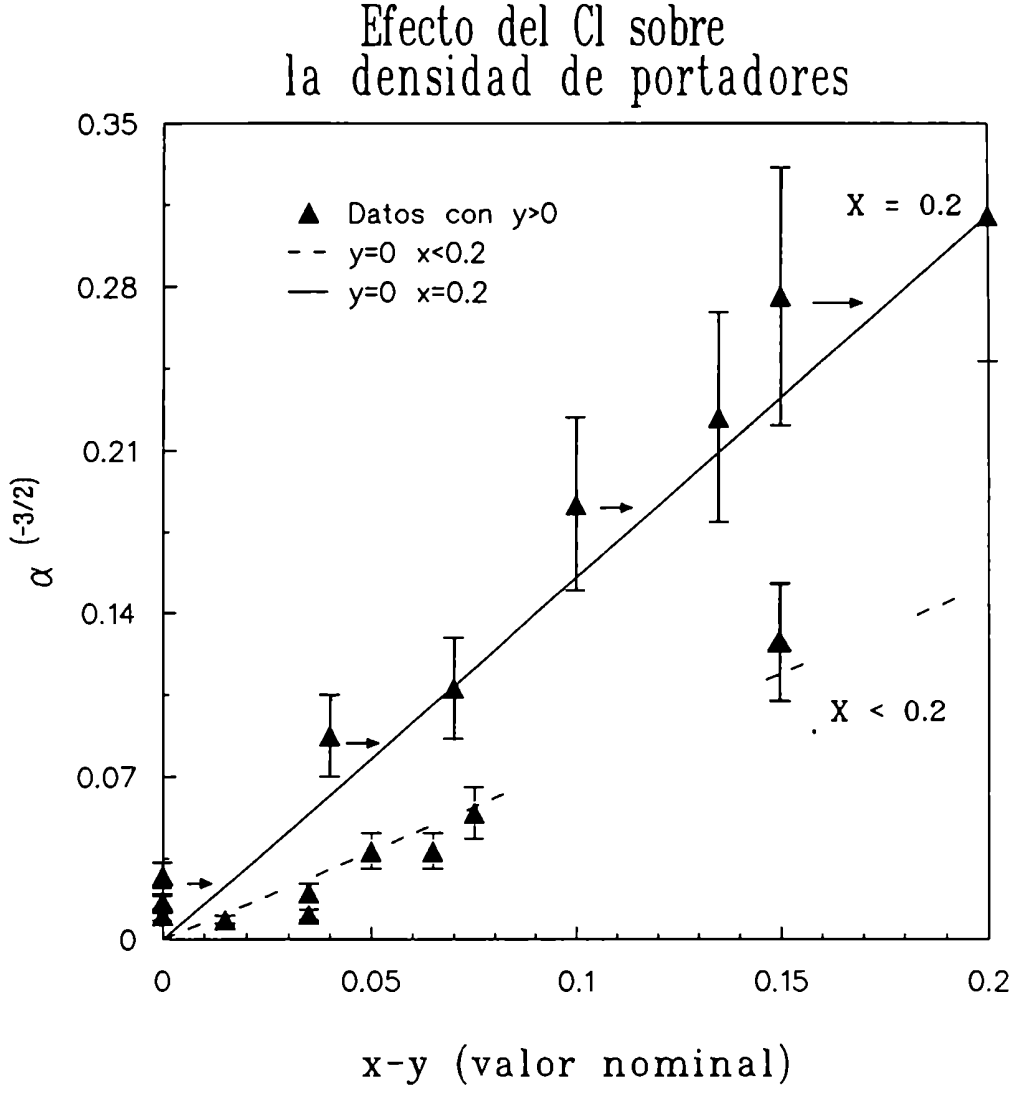

Figura 6.31: $\alpha^{-3/2}$ como función de la resta de los contenidos nominales x-y

evidenciarlo gracias a la incorporación del Cl, ya que de un único punto anómalo para el compuesto no clorado en el gráfico portadores vs. concentración de Sr (Fig. 2.8 [5]), hemos obtenido una recta con x=0.2 e y variable. La causa de esta alteración en el transporte para x=0.2 no resulta clara, ya que para las temperaturas donde se obtiene la conducción metálica (usualmente $T > 600K$), no se producen cambios estructurales o que pudieran relacionarse directamente con este efecto observado. Esto quizás pueda estar relacionado con el salto brusco en la constante de Hall R_H observado para x=0.2 [24] donde ya claramente para esta concentración, según distintos autores, se mezclan agujeros y huecos [23,24] o bien se manifiestan las características de LDF de los SATC [15,21](ver sección 1.3.2). Otra posibilidad, es la posible existencia de segregaciones para concentraciones x de Sr tales que $x \geq 0.2$ [38,41], como mencionamos para el compuesto LSCO en la sección 2.2, aunque la sistematicidad de los resultados presentados en la Fig. 6.31 contrasta con la situación que esperaríamos para una mezcla de fases. Por otra parte, cualquiera que fuera la razón de este salto, no se ve modificada por la incorporación del Cl.

6.3 Variación del desorden estructural con el Cl

El transporte eléctrico también esta influenciado por el desorden estructural que en algunos casos [5,34] provoca localización electrónica e influencia el régimen de conducción a bajas temperaturas. Por lo tanto, resulta interesante analizar los experimentos que nos puedan aportar información acerca de una posible alteración, provocada por la incorporación del Cl, del grado de desorden que importa para la localización electrónica.
Según destacamos en la sección 1.4.2, si el régimen de bajas temperaturas puede ser correctamente descripto por un modelo de V.R.H., de los parámetros de ajuste y de las pendientes del régimen metálico puede estimarse la longitud de localización ξ (ver ecuación 1.14), que nos permitirá caracterizar el grado de desorden involucrado en la conducción por estados localizados.

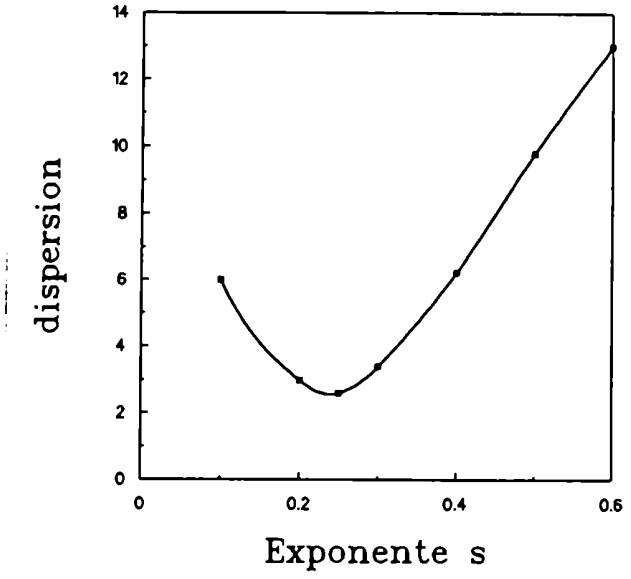

Figura 6.32: Dispersión cuadrática media de los ajustes por V.R.H. en función del exponente s.

6.3.1 Efecto del Cl para X=0.065

Para esta concentración de Sr, en el compuesto no clorado, estamos en un régimen de conducción por estados localizados para temperaturas $T_{co} \leq T \leq 80K$. Como sugerimos en la sección 4.3, el Cl posiblemente ocupa para esta concentración de Sr la posición del oxígeno apical, con una dilatación del eje cristalográfico c a medida que se incorpora Cl. En la Fig. 5.28 mostramos la resistividad del compuesto clorado con x=0.065 donde se observa una conducción tipo semiconductor en la zona de bajas temperaturas. La Fig. 6.32 muestra que efectivamente para $T_{co} < T < 80K$ el mejor ajuste de ρ(T) corresponde a la expresión 1.12, donde el exponente $s = 0.25$ indica que el proceso de conducción "tipo semiconductor" observado corresponde en realidad a una conducción por estados localizados en tres dimensiones (ver sección 1.4.2).

Este resultado fue también obtenido para las restantes concentraciones de Sr con $x \leq 0.1$, independientemente del valor de la concentracion de Cl empleada, confirmando que el Cl no altera la naturaleza de este tipo de conducción y que está directamente relacionada con

el desorden intrínseco presente en estos materiales. En la Fig. 6.33 se muestra el resultado del ajuste mediante localización electrónica.

En la **Tabla I** se muestran los parámetros obtenidos de los ajustes por V.R.H. ($\rho_{o'}$ y T_o), por conducción metálica para altas temperaturas (ρ_o y α), la temperatura donde $\rho(T)$ se hace mínima (T_{min}) y el valor calculado de ξ según la expresión 1.14 [2].

Cl	$\rho_o(m\Omega\ cm)$	$\alpha(\mu\Omega cm\ K^{-1})$	$\rho_{o'}(m\Omega\ cm)$	$T_o(K)$	$T_{min}(K)$	$\xi(A)$
0	4.8	8.8	1.15	1900	72	160
0.03	8.7	20.3	2.85	4400	87	130
0.05	9.9	23.8	3.94	12600	122	95

Tabla I: Resultados de los ajustes de $\rho(T)$ mediante el modelo de Drude y de V.R.H. para el compuesto con x=0.065 e y variable. También se indica el valor de la temperatura donde $\rho(T)$ se hace mínima y de ξ calculado mediante la expresión 1.14.

El hecho de que T_o y T_{min} varíen con el Cl prueba que los cambios observados en las pendientes α no se deben unicamente a una mala evaluación del área a través de la cuál conduce el material, como podría suponerse si el Cl alterara la conectividad de los granos, o generara segregaciones aisladoras (ver sección 4.7). Esto confirma aún más que los cambios observados en $\rho(T)$ están efectivamente ligados a una alteración del material conductor. Que T_{min} esté aumentando al incorporar Cl indica que la diferencia entre la energía de Fermi ϵ_F y el borde de movilidad ϵ_c se está incrementando. En efecto, $k_B T_{min}$ es una estimación de la energía térmica requerida para promover un electrón localizado a estados extendidos, y un aumento de esta energía puede estar ligado tanto a una disminución de ϵ_F como a un aumento de ϵ_c. Sin embargo, se observa una **disminución** sistemática de la longitud de localización ξ a medida que se incrementa el contenido de

[2]Notemos aquí que el error en la estimación de ξ es de un 10%, y que para ninguna de las concentraciones x e y que se presentan a continuación, el valor de ξ se hizo comparable a la longitud de coherencia ($\xi_0 \simeq 20 - 30\mathring{A}$), comprometiendo el establecimiento de la SC

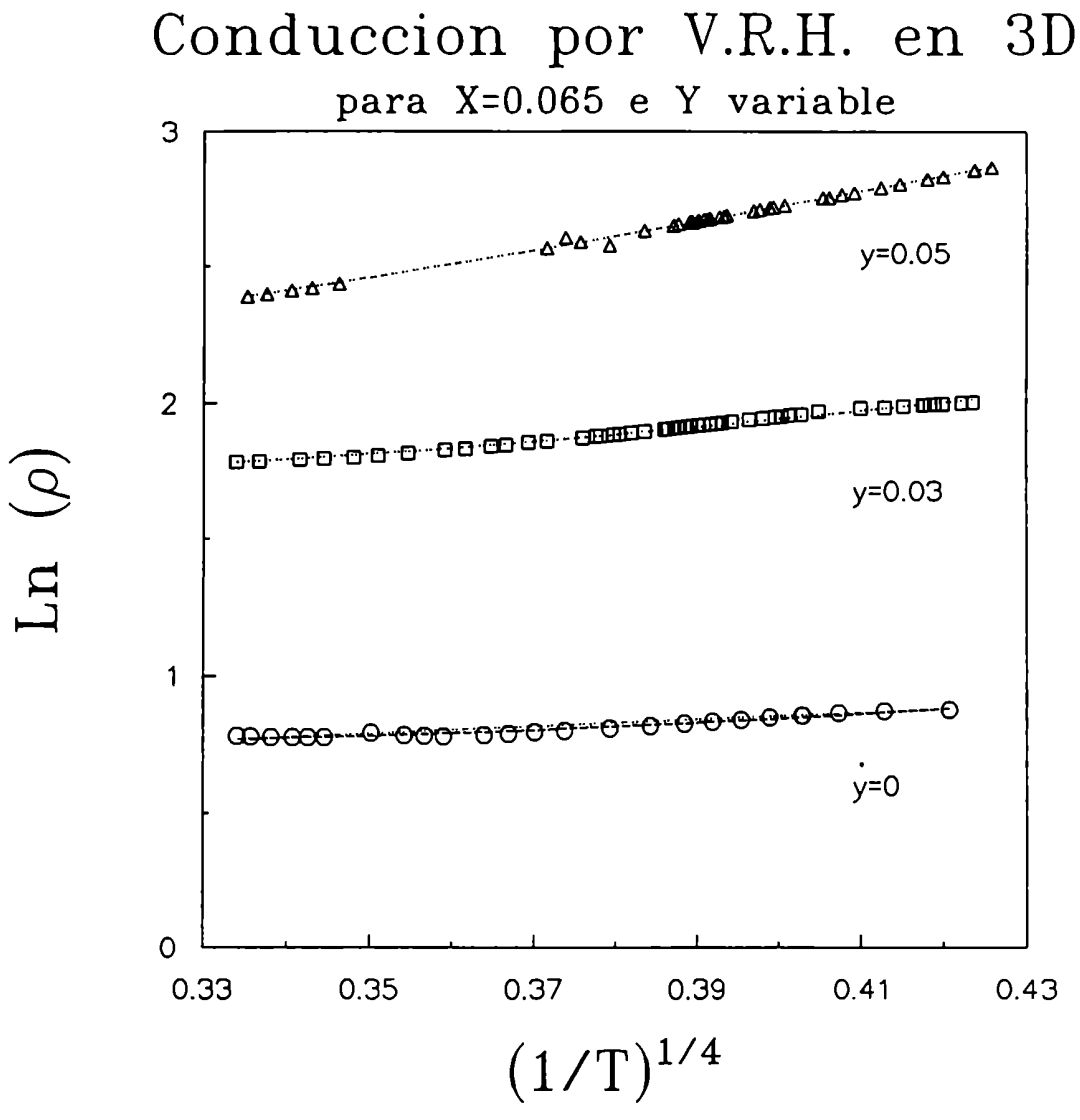

Figura 6.33: Ajuste mediante V.R.H. en tres dimensiones de la resistividad del compuesto con x=0.065 e y variable.

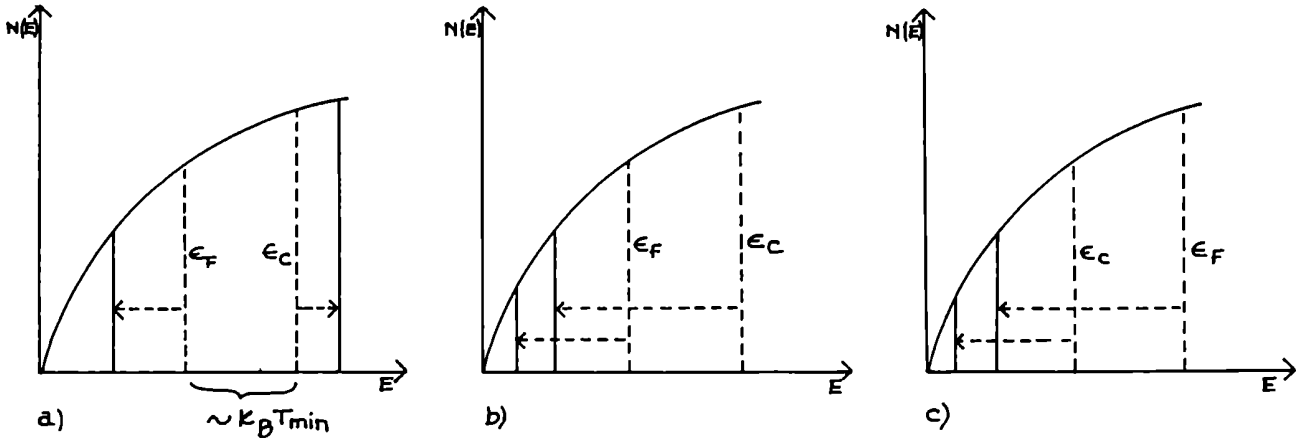

Figura 6.34: Esquema de la energía como función de la densidad de estados para un modelo de electrones libres en tres dimensiones, donde se muestra la posible influencia del Cl en ϵ_F y en ϵ_c, siendo ϵ_F la energía de Fermi y ϵ_c el borde de movilidad. a) Para x=0.065; b) Para $0.08 \leq x \leq 0.12$; c) Para $0.12 \leq x \leq 0.2$.

Cl del compuesto. Claramente esto está relacionado con un incremento en T_o, que nos da cuenta del aumento del desorden y que tiene como consecuencia la extensión del borde de movilidad ϵ_c. Esta situación puede verse esquematizada en la Fig. 6.34 a). Esto nos está indicando que el Cl juega también el papel de **incrementar el desorden** que interviene en la localización electrónica, y que esto se produce al substituir probablemente un oxígeno de la posición apical en el octahedro $[CuO_4]$. Este incremento del desorden era en cierto modo esperable, ya que se ha perturbado el potencial periodico de la red, reemplazando algunos oxígenos por cloro.

6.3.2 Efecto del Cl para X=0.1

Para esta concentración de Sr, el Cl prefiere reemplazar al oxígeno en una posición estructural diferente que para el caso $x = 0.065$, ya que los resultados de difracción de Rayos X (ver sección 4.3) muestran que la deformación de los parámetros de red es diferente, observándose una contracción en el eje c y una dilatación en el a-b. Como se discutió anteriormente (ver sección 4.4), resulta plausible asignar la posición del oxígeno en el plano $[CuO_2]$ como ubicación posible para el Cl que se incorpora. Resultados similares se obtuvieron para una concentración $x = 0.08$.

Para este caso también se obtuvo un buen ajuste mediante localización electrónica y en la **Tabla II** se pueden ver los parámetros obtenidos de los ajustes por V.R.H. ($\rho_{o'}$ y T_o), por conducción metálica para altas temperaturas (ρ_o y α), la temperatura donde $\rho(T)$ se hace mínima (T_{min}) y el valor calculado de ξ según la expresión 1.14.

y	$\rho_o(m\Omega\ cm)$	$\alpha(\mu\Omega cm\ K^{-1})$	$\rho_{o'}(m\Omega\ cm)$	$T_o(K)$	$T_{min}(K)$	$\xi(A)$
0.025	1.7	7.0	1.5	6700	122	95
0.05	3.0	8.8	1.8	4900	108	110
0.10	3.8	15.3	3.1	3100	94	140

Tabla II: Resultados de los ajustes de $\rho(T)$ mediante el modelo de Drude y de V.R.H. para el compuesto con x=0.10 e y variable. También se indica el valor de la temperatura donde $\rho(T)$ se hace mínima y de ξ calculado mediante la expresión 1.14.

Al igual que para la concentración x=0.065, se observa un cambio en parámetros no dependientes de la geometría de la muestra[3] al incrementar el contenido de Cl, como son

[3]Ver secciones 4.7 y 6.3.1

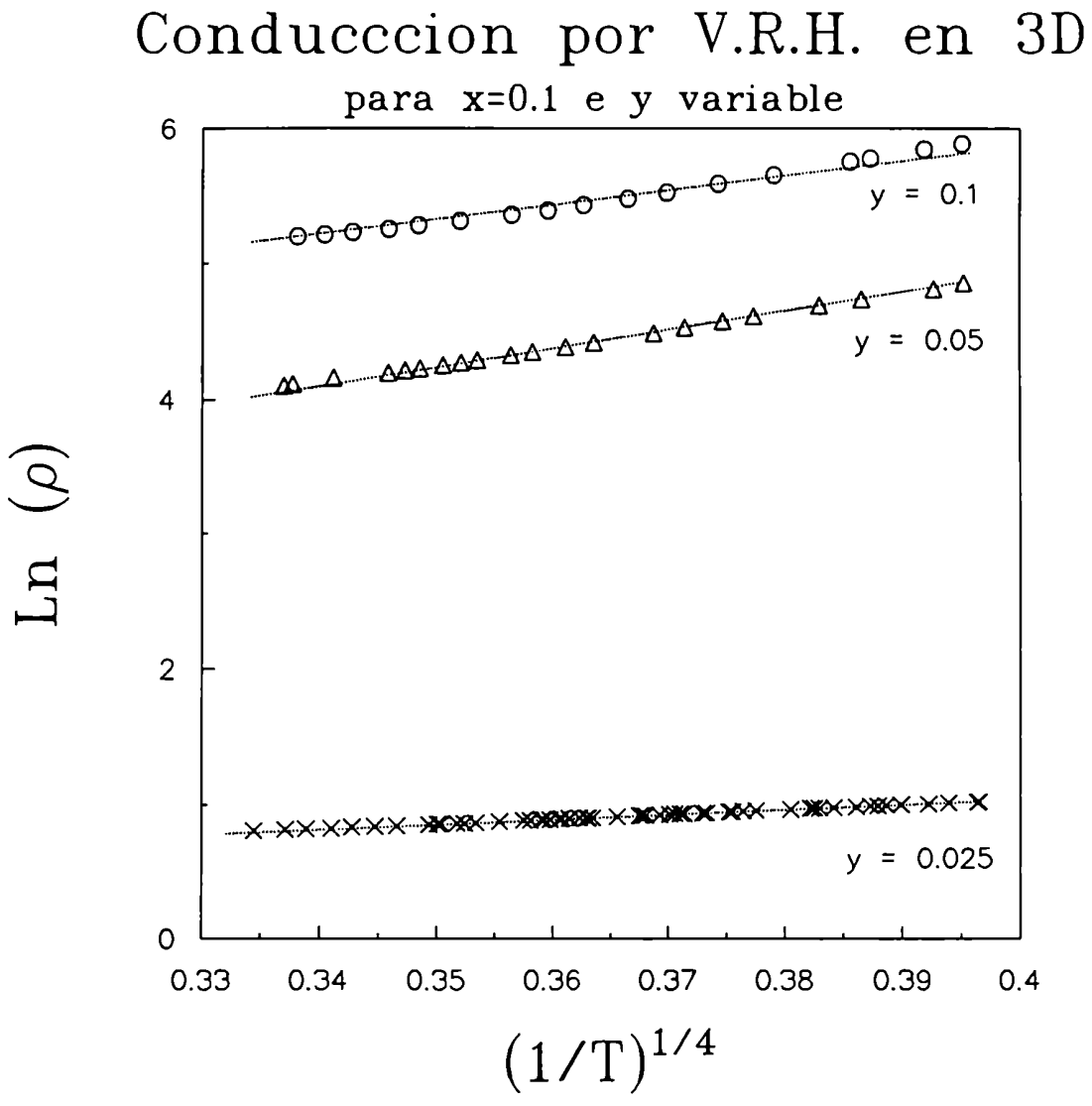

Figura 6.35: Ajuste mediante V.R.H. en tres dimensiones de la resistividad del compuesto con x=0.1 e y variable.

T_{min} y T_o. LLama la atención que para este caso se observe una disminución en ambos parámetros. Considerando que ϵ_F disminuye a medida que se incorpora el Cl debido a la reducción de la densidad de portadores, el decremento en T_{min} indica necesariamente la disminución de ϵ_c y por lo tanto del desorden. Esto puede verse esquematizado en la Fig. 6.34 b). Corroborando este análisis, se observa un **aumento** sistemático en la longitud de localización ξ a medida que se incorpora Cl, mostrando que en esa posición estructural provoca **una disminución del desorden** que afecta a la conducción en el régimen de bajas temperaturas. Esta conclusión es consistente con los resultados para x=0.2, que discutimos en la sección siguiente. Si consideramos que para $0.08 \leq x \leq 0.2$ el Cl se ubica en la misma posición estructural, entonces resulta clara la correlación entre la conducción por V.R.H. con la ocupación estructural del Cl. Lo que no resulta intuitivo es que la incorporación del Cl pueda provocar un ordenamiento del potencial de la red. Una posibilidad es que el Cl ocupe vacancias de oxígeno, disminuyendo la perturbación que genera la vacancia. Otra posibilidad es que la incorporación del Cl en esta posición estructural favorezca la introducción de oxígeno en vacancias, generando un material más ordenado. Solo la técnica de difracción de neutrones podría permitir dilucidar de cuál de las dos posibilidades se trata.

6.3.3 Efecto del Cl para X=0.2

Para esta concentración de Sr la posición que ocupa el Cl en la estructura es la misma que para el caso x=0.1 ya que la deformación de los parámetros de red resulta similar (ver sección 4.3).

Como vimos en la sección 6.2, el Cl disminuye la densidad de portadores. Dentro del esquema sencillo en el que nos mantenemos, esto corresponde a una disminución de la energía de Fermi ϵ_F (ver sección 1.4.1). Considerando el modelo de conducción por estados localizados [34] (ver sección 1.4.2), si la ϵ_F disminuye por debajo del borde de movilidad ϵ_c en $k_B T_L$ será esperable observar una conducción por V.R.H. para$T \leq T_L$. Lo que resulta llamativo aqui, es que la ϵ_F haya disminuido practicamente en un orden para el caso

X=0.2 e Y $\rightarrow$ 0.2 (ver Figs. 4.24, 5.30) sin que se aprecie una conducción por V.R.H. a bajas temperaturas, como sería de esperar comparando con el compuesto no clorado y si el borde de movilidad ϵ_c no se hubiera modificado por la introducción del Cl. Considerando los resultados para x=0.1 y confirmando la imagen propuesta, resulta razonable pensar que esta última hipótesis no se está cumpliendo, ya que el Cl estaría disminuyendo el desorden que interviene en la localización electrónica y por lo tanto alterando el borde de movilidad. Esto puede verse esquematizado en la Fig. 6.34 c). De este modo, una imagen posible que nos permite interpretar los resultados obtenidos para concentraciones de Sr $x = 0.2$ correspondería a que a pesar de que la ϵ_F disminuya en un orden, ϵ_c **disminuye** a medida que se incorpora Cl, apareciendo el sistema, para la localización electrónica, como **más ordenado**, de manera tal que hasta la temperatura crítica superconductora se observe una conducción metálica.

6.4 Efecto de la variación de δ para x=0.065 e y=0.03

Aquí también pudo ajustarse bien por el modelo de V.R.H. mediante la expresión 1.12, como puede observarse en la Fig. 6.36. Los resultados de dicho ajuste se encuentran en la Tabla III.

Tratamiento	$\rho_o(m\Omega\ cm)$	$\alpha(\mu\Omega cm^\circ K^{-1})$	$\rho_{o'}(m\Omega\ cm)$	$T_o(K)$	$T_{min}(K)$	$\xi(A)$
Reoxigenación	11.7	21.7	3.0	2200	69	165
Muestra original	8.7	20.3	2.9	4400	87	130
$1°Desox$	10.3	23.1	3.7	7100	99	110
$2°Desox$	10.3	24.1	5.1	18200	157	80

Tabla III: Resultados de los ajustes de $\rho(T)$ mediante el modelo de Drude y de V.R.H. para el compuesto con x=0.065 e y=0.03, donde se varió δ. También se indica el valor de la temperatura donde $\rho(T)$ se hace mínima y de ξ calculado mediante la expresión 1.14.

El hecho de que las pendientes α se mantengan constantes dentro de un 10% indica que los recocidos realizados no tienen por consecuencia una pérdida del Cl incorporado. Si el Cl se hubiera desprendido de la estructura, deberíamos haber observado una disminución irreversible de las pendientes (ver sección 6.2) a medida que se realizaban los tratamientos térmicos. El hecho de que para las dos sucesivas desoxigenaciones ρ_0 practicamente no varíe mientras que se altera fuertemente la conducción a bajas temperaturas indica que unas pocas vacancias de oxígeno son muy eficientes para provocar la localización electrónica, probablemente debido a la proximidad de ϵ_F con el borde de la banda, donde las interacciones entre los electrones de conducción y la red son más intensas.

El proceso de desoxigenación y de oxigenación resultó plenamente reversible, dentro del error experimental, solo después de haber realizado un primer recocido sobre la muestra original, donde a partir del mismo se registró un cambio no reversible en la zona intermedia de temperatura, relacionado probablemente con una alteración del proceso de dispersión termicamente activado [5] (ver sección 6.2).

Observando el comportamiento de T_o, T_{min} y de la longitud de localización ξ_0 se puede afirmar que el rol del oxígeno no se ve modificado por la presencia del Cl, ya que se manifiesta **un incremento de la localización electrónica a medida que se generan las vacancias de oxígeno**, en forma similar a lo que se observó para el compuesto no clorado [5,7].

7 CONCLUSIONES

Hemos aportado evidencia experimental sobre la efectiva incorporación del cloro a la estructura del cerámico superconductor $La_{2-x}Sr_xCuO4-\delta$ para $0.065 \leq x \leq 0.2$. La falta de segregaciones en los espéctros de DRX, la observación de una fase superconductora "bulk" (expulsión de campo magnético) y la sistematicidad de los resultados del transporte eléctrico para concentraciones y de Cl tales que $y \leq 0.2$ indican la obtención de una nueva fase superconductora.
La dependencia de T_{co} para las muestras cloradas propone una revisión de los mecanismos que determinan el establecimiento de la superconductividad para los SATC.

Considerando la deformación de los parámetros de red (sección 4.3), el Cl se ubica en dos posiciones estructurales diferentes según el contenido de Sr (x). Una, observada para x=0.065, caracterizada por la dilatación del eje cristalográfico c, correspondiente probablemente al sitio del oxígeno apical. La otra, observada para $0.08 \leq x \leq 0.2$, donde se obtiene una contracción del parámetro c, correspondiente probablemente a la posición del oxígeno del plano $[CuO_2]$.

En cuanto al efecto del Cl sobre las propiedades de transporte eléctrico pueden destacarse esencialmente dos roles:

1-) Disminuye la densidad de portadores.

2-) Altera el desorden que interviene en la localización electrónica.

- Aumentándolo para x=0.065 cuando su incorporación en la estructura provoca la dilatación del eje cristalográfico c.

- Disminuyéndolo para $0.08 \leq x \leq 0.2$ cuando su incorporación en la estructura provoca la contracción del eje cristalográfico c.

Por otra parte, la incorporación del Cl permitió mostrar (sección 6.2) que para x=0.2 se produce un cambio en las interacciones que regulan el transporte eléctrico respecto de menores concentraciones de Sr (ver Fig. 6.31). Esto podría estar ligado a una conducción eléctrica más característica de los LDF [15], o bien a posibles segregaciones reportadas para concentraciones de Sr a partir de $x \simeq 0.2$ [38,41].

Finalmente, para obtener una mayor comprensión de los efectos del Cl en el transporte eléctrico, sería necesario poder **estimar fehacientemente la cantidad y la ubicación del Cl** en la estructura del LSCO. Para ello, se están preparando experimentos de DRX con el fin de realizar un cuidadoso refinamiento de la estructura (Rietveld). Simulaciones Rietveld preliminares [85], indicaron la posibilidad de discriminar la ubicación del Cl a partir de los espéctros de Rayos X. Sin embargo, solo la difracción de neutrones garantiza la obtención de esta información, lo que indicaría la necesidad de poder realizar estos experimentos. Otra posibilidad para estimar la cantidad máxima de Cl presente en el material estaría dada por la puesta a punto de técnicas de titulación que presenten la sensibilidad necesaria para detectar las concentraciones de Cl empleadas.
Por otra parte, sería interesante realizar **mediciones de efecto Hall** para muestras cloradas en la región de concentraciones de Sr (x) donde $R_H \sim 1/x$, de manera tal que pueda evaluarse correctamente la densidad de portadores eléctricos del material utilizando la expresión 1.1 (ver sección 1.3.2). De esta manera, se tendrían mediciones experimentales adicionales que podrían confirmar la importante variación del número de portadores registrada para algunas muestras cloradas y alentar así la determinación de los mecanismos que regulan la dependencia de T_c con el dopaje empleado.

Otros estudios que aportarían información acerca de la incorporación del Cl en el sistema LSCO están relacionados con **las propiedades granulares** [16] de este superconductor. En efecto, uno podría preguntarse, dentro del esquema de *islas* superconductoras conectadas por una capa aisladora (ver sección 1.3.1), cómo es el efecto del Cl sobre este sistema de *junturas Joshepson*. Sabemos que el Cl afecta al material de las islas, alterando la densidad de portadores y el grado de desorden que interviene en la conducción por estados localizados. La pregunta sería si es que también afecta al material aislador de las junturas y cuáles van a ser en definitiva las características de estas junturas *cloradas*. Para ello, se encuentran en preparación experimentos de **susceptibilidad AC**, con los cuales se puede determinar la magnitud de las corrientes críticas intergranulares [86], y de **características I-V** [87], donde al ir incrementando la corriente DC que se aplica se estudia el inicio y la dependencia de la disipación asociada. Pensamos que esta serie de experimentos puede permitirnos obtener una imagen más acabada del rol del Cl en el compuesto LSCO y, en general, de los mecanismos del transporte eléctrico en los SATC y de su relación con las propiedades superconductoras.

Referencias

[1] H.Kammerlingh Onnes, **Leiden Commun.** 120B, 122B, 124C, (1911).

[2] W.Meissner, R.Ochsenfeld, **Naturwissenshaften** 21 (1933) 787.

[3] J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer, **Phys.Rev.** 108 (1957) 1175.

[4] J.G.Bednorz and K.A.Muller, **Z.Phys.B.-Condensed Matter** 64 (1987) 189.

[5] E.Osquiguil, *Tesis Doctoral, Instituto Balseiro*, **Universidad Nacional de Cuyo**, 1989.

[6] R.Decca, E.Osquiguil, F. de la Cruz, C.D'Ovidio, M.T.Malachevski and D.Esparza, **Solid State Commun. 69 (1989) 355.**

[7] E.Osquiguil, L.Civale, R.Decca, F. de La Cruz, **Phys.Rev.B.** 38 (1988) 2840.

[8] M.Gurvitch and A.T.Fiory, **Phys.Rev.Lett.** 59 (1987) 1337.

[9] L.Civale and E.N.Martinez, **Phys.Rev.B**

[10] G.T.Meaden, *Electrical Resistance of Metals*, **Plenum**, New York 1965.

[11] A.N.Gerritsen, *Handbuch der Physik*, p.137, **Springer**, Berlin 1956.

[12] A.T.Fiory, S.Martin, R.M.Fleming, L.F.Schneemeyer, J.V.Waszak, A.F.Hebard and S.A.Sunshine, **Physica C** 162-164 (1989) 1195.

[13] J.B.Torrance, Y.Tokura, A.I.Nazzal, A.Bezinge, T.C.Huang y S.S.P.Parkin, **Phys.Rev.Lett. 61**, (1988).

[14] Y.Ando, M.Sera, S.Yamagata, S.Kondoh, M.Onoda and M.Sato, **Solid State Commun.** 70 (1989) 303.

[15] K.Levin, J.H.Kim, J.P.Lu and Q.Si, **Physica C** 175 (1991) 449.

[16] K.A.Muller, M.Takashige and J.G.Bednorz, **Phys.Rev.Lett.** 58 (1987) 1143.

[17] L.Civale, *Tesis Doctoral, Instituto Balseiro*, **Universidad Nacional de Cuyo**, 1989.

[18] R.Decca, R.Isoardi and F. de la Cruz, **Supercond.Sci.Technol.** 5 s280-283 (1992).

[19] W.E.Pickett, R.E.Cohen, H.Krakauer, **Phys.Rev.B** 42 (1990) 8764.

[20] C.O.Rodriguez et al., **Phys.Rev.B** 42 (1990) 2642.

[21] H.Takagi, T.Ido, S.Ishibashi, M.Uota, S.Uchida, and Y.Tokura, **Phys.Rev.B** 40 (1989) 2254.

[22] N.P.Ong, Z.Z.Wang, J.Clayhold, J.M.Tarascon, L.H.Greene, and W.R.McKinnon, **Phys.Rev.B** 35 (1987) 8807.

[23] C.Uher, A.B.Kaiser, E.Gmelin and L.Walz, **Phys.Rev.B** 36 (1987) 5676.

[24] M.W.Shafer, T.Penney and B.L.Olson, **Phys.Reb.B** 36 (1987) 4047.

[25] H.L.Stormer et al., **Phys.Rev.B** 38, 1988) 2472.

[26] J.E.Hirsch and F.Marsiglio, **Physica C** 195 (1992) 355.

[27] T.R.Chien, Z.Z.Wang and N.P.Ong, **Phys.Rev.Lett.** 67 (1991) 2088.

[28] B.Wuyts, E.Osquiguil, M.Maenhoudt, S.Libbrecht, Z.X.Gao and Y.Bruynseraede, mandado a **Phys.Rev.B (RC)** Nov. (1992).

[29] P.W.Anderson, **Phys.Rev.Lett.** 67 (1991) 2092.

[30] Y.Kubo, Y.Shimakawa, T.Manako and H.Igarashi, **Phys.Rev.B** 43 (1991) 7875.

[31] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, *Solid State Physics*, **Saunders College, HRW** (1976).

[32] G.Nieva, E.N.Martinez, F.de La Cruz, D.A.Esparza and C.A.D'Ovidio, **Phys.Rev.B** 36 (1987) 8780.

[33] P.W.Anderson, **Phys.Rev.** 109 (1958) 1492.

[34] N.F.Mott and E.A.Davis, *Electronic Proceses in Non-Crystalline Materials* **Chap2, Clarendon Press-Oxford** (1979).

[35] K.Huang, *Statistical Mechanics, John Wiley and Sons Inc.*

[36] C.W.Chu, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang y Y.Q.Wang, **Phys.Rev.Lett. 58 (1987) 405.**

[37] R.J.Cava, R.B. Van Dover, B.Batlogg and E.A.Rietman, **Phys.Rev.Lett. 58 (1987) 408.**

[38] J.D.Jorgensen, P.Lightfoot, Shiyou Pei, B.Dabrowski, D.R.Richards and D.G.Hinks, *Advances in Superconductivity III*, p.337, **K.Kajimura and H.Hayakawa Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1990.**

[39] G.Deutscher and P.G. de Gennes, *Superconductivity*, Vol.2, **Parks Ed., 1969.**

[40] J.P.Burger, *La supraconductivité des métaux, des alliages et des films minces*. **Massos et Cie. Ed., Paris, 1974.**

[41] H.Takagi, R.J.Cava, M.Marezio, B.Batlogg, J.J.Krajewski, W.F.Peck (Jr.), P.Bordet and D.E.Cox, **Phys.Rev.Lett.** 68 (1992) 3777.

[42] J.D.Jorgensen et al., **Phys.Rev.B** 38 (1988) 11337.

[43] J.D.Jorgensen, **Physics Today** 44 (1991) 34.

[44] R.O.Crubellati, P.N.Smichowski, D.A.Batistoni, G.Polla and E.Manghi, **Solid State Commun.** 75 (1990) 101.

[45] B.Batlogg, **Physics Today** 44 (1991) 44.

[46] J.B.Torrance, A.Bezinge, A.I.Nazzal, .C.Huang, S.S.P.Parkin, D..Keane, S.J. LaPlaca, P.M.Horn and G.A.Held, **Phys.Rev.B** 40 (1989) 8872.

[47] R.J.Birgeneau et al., **Phys.Rev.B** 37 (1988) 7443.

[48] R.J.Birgeneau, M.A.Kastner and A.Aharony, **Z.Phys.B** 71 (1988) 57.

[49] M.B.Maple et al, *Progress in High Temperature Superconductivity, Vol 25, pp. 536-556*, **R.Nikolsky (ed.), World Scientific, Singapore, 1990.**

[50] A.Re y L.Urba, *Diseño y construcción de un equipo para la medición de resistividad eléctrica Vs. temperatura en el rango de 4 K a 800 K, Trabajo de Laboratorio II*, **Universidad de Buenos Aires**, 1992.

[51] S.R.Ovshynsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.DeMaggio and G.A.Van der Leeden, **Phys. Rev. Lett.** 58 (1989) 2579.

[52] R.N.Bhargava, S.P.Herco and W.N.Osborne, **Phys.Rev.Lett.** 59 (1987) 1468.

[53] R.Herrmann, N.Kubicki, H.U.Muller, H.Dwelk, N.Prusse, A.Krapf and L.Rothkirch, **Physica C 153-155** (1988) 938.

[54] C.Perrin, O.Peña, M.Sergent, P.S.Christensen, G.Fonteneau, and J.Lucas **Physica C 153-155** (1988) 934.

[55] A.K.Tyagi, S.J.Pattwe, U.R.K. Rao and R.M.Iyer, **Solid State Commun.** 65 (1988) 1149.

[56] H.Nakayama, H.Fujita, T.Nogami and Y.Shirota, **Physica C 153-155** (1988) 936.

[57] D.Morin, J.Schneck, L.Pierre, J.Primot, J.C.Toledano, F.Glas and J.Etrillard, **Physica C** 153-155 (1988) 932.

[58] U.R.K.Rao, A.K.Tyagi, S.J.Patwe, R.M.Iyer, M.D.Sastry, R.M.Kadam, Y.Babu and A.G.I.Dalvi, **Solid State Commun.** 67 (1988) 385.

[59] H.H.Wang, A.M.Kini, H.C.I.Kao, E.H.Appelman, A.R.Thomson, R.E.Botto, K.D.Carlson, J.M.Williams, M.Y.Chen, J.A.Schlueter, B.D.Gates, S.L.Hallenbeck, and A.M.Despotes, **Inor. Chem.** 27 (1988) 58.

[60] K.M.Cirillo, J.C.Wright, J.Seuntjens, M.Daeumling and D.C.Larbalestier, **Solid State Commun.** 66 (1988) 1237.

[61] J.S.Kim, J.S.Swinnea, A.Manthiram and H.Steifink, **Solid State Commun.** 66 (1988) 287.

[62] B.M.Tissue, K.M.Cirillo, J.C.Wright, M.Daeumling and D.C.Larbalestier, **Solid State Commun.** 65 (1988) 51.

[63] B.Chevalier, A.Tressaud, B.Lepine, K.Amine, J.M.Dance, L.Lozano, E.Hickey and J.Etourneau, **Physica C** 167 (1990) 97.

[64] B.Chevalier, A.Tressaud, C.Robin, B.Lepine, M.H.Tuilier, J.L.Soubeyroux and J.Etourneau, **ICMAS-91** *Technology Transfer Series* A.Niku-Lari Editor, 1991.

[65] C.Chaillout, S.W.Cheong, Z.Fisk, M.S.Lehmann, M.Marezio, B.Morosin and J.E.Schirber, **Physica C** 158 (1989) 183.

[66] A.Tressaud, C.Robin, B.Chevalier, L.Lozano and J.Etourneau, **Physica C** 177 (1991) 330.

[67] G.Polla,**C.Acha** , C.Duran, R.Baggio, and M.A.R. de Benyacar,*Chemical Incorporation of halogens in high Tc superconductors: I Chlorine incorporation*, **Solid State Commun.** 74 (1990) 487.

[68] G.Polla,**C.Acha**, G.Leyva and M.A.R. de Benyacar, *Chemical Incorporation of halogens in high Tc superconductors: II Atmospheric degradation of* $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-y/2}Cl_y$, **Solid State Commun.** 76 (1990) 1253.

[69] C.Acha, G.Polla, R.Baggio and M.A.R.de Benyacar, *Progress in High Temperature Superconductivity, Vol 25, pp. 652-657*, **R.Nikolsky (ed.), World Scientific, Singapore, 1990.**

[70] D.G.Hinks et al, **Mater.Res.Soc.Symp.** 99, (1987) 9.

[71] J.D.Jorgensen, **Jpn.J.Appl.Phys.** 26 Suppl. 3 (1987) 2017.

[72] T.Kamiyama et al, **Physica C** 172 (1990) 120.

[73] G.Polla, **Comunicación personal.**

[74] Szabo and Kallo, *"Contact Catalysis"*, **Elsevier Press.** (1976).

[75] J.S.Bull and T.F.Paget, **J.Phys.D.: Appl.Phys.** 22 (1989) 941.

[76] A.M.Deane, D.L.Griffith, I.A.Lewis, J.A.Winter and A.J.Tench, **J.Chem.Soc.Faraday Transactions I** 71 (1974) 1005.

[77] J.L.Mackay and V.E.Henrich, **Phys.Rev.B** 39 (1989) 6156.

[78] R.Landauer, **Jour.Appl.Phys.** 23 (1952) 779.

[79] H.K.Muller-Buschbaum, **Angew.Chem.Int.Ed.Engl.** 16 (1977) 674.

[80] B.Grande, H.K.Muller-Bauschbaum, **Z.Anorg.Allg.Chem.** 417 (1975) 68.

[81] V.I.Bekeris, *Tesis Doctoral, Depto. de Física, F.C.E. y N.*, **Universidad Nacional de Buenos Aires**, 1991.

[82] R.O.Crubellati y G.Polla, **Comunicación personal.**

[83] H.Safar y F.De La Cruz, **Comunicación personal.**

[84] P.Levy, C.Acha and V.Bekeris, **Solid State Commun.** 80 (1991) 849.

[85] J.Guimpel, **Comunicación personal.**

[86] K.H.Müller, **Physica C** 159 (1989) 717.

[87] R.L.Peterson and J.W.Ekin, **Phys.Rev.B** 37 (1988) 9848.