

2
2 ej.



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$:

**PROPIEDADES ELECTRICAS
Y MAGNETICAS**

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

P r e s e n t a :

Andrea Luisa Aburto Espina

México, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE

Introducción	2
1. El sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$	
1.1 La estructura cristalina	7
1.2 Propiedades eléctricas y magnéticas	10
1.2.1. Comportamiento eléctrico	11
1.2.2. Comportamiento magnético	14
1.2.3. Defectos de oxígeno	18
2. Síntesis y caracterización de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$	
2.1 Métodos de preparación	21
2.2 Pirólisis de nitratos	23
2.3 La síntesis	23
2.4 Caracterización de la estructura	26
3. Aspectos experimentales del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$	
3.1 Medidas de resistividad eléctrica	36
3.2 Medidas de χ y fracción superconductora	43
4. Análisis y discusión de los resultados	49
5. Conclusiones	58
Referencias bibliográficas	60
Apéndice	65

INTRODUCCIÓN

En el campo de la superconductividad, el descubrimiento de materiales formados por óxidos cerámicos cúpricos, de alta temperatura de transición marcó un hito. Los autores de tal descubrimiento, Bednorz y Müller⁽¹⁾, señalaron con su hallazgo el inicio de este tópico de actualidad. Desde 1986 a la fecha los cerámicos a base de cobre y en particular el sistema de Bednorz y Müller ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$) han sido objeto de numerosos estudios.

Al experimentar con el sistema de Bednorz y Müller, P. Chu y sus colaboradores⁽²⁾ encontraron que al aumentar la presión a la que eran sometidas las muestras superconductoras, se observaban mayores valores en la temperatura crítica (T_c). Supusieron entonces, que el aumento en la presión externa podría ser equivalente al incremento de la presión química o interna del compuesto. La suposición sería comprobada si al estudiar el sistema La_2CuO_4 con impurezas, no de Ba, sino de otro elemento del mismo grupo (alcalinotérreo), pero de menor radio iónico, la temperatura de transición superconductoras aumentara. Así, surgen los estudios del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, dado que el radio iónico del estroncio (1.13 Å) es menor que el del bario (1.35 Å). En los trabajos de Uchida, *et al.*⁽³⁾, Takagi, *et al.*⁽⁴⁾ y Cava, *et al.*⁽⁵⁾ se muestra que el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ presenta una temperatura crítica (T_c) mayor a la reportada para el sistema con impurezas de Ba, $T_c(\text{Ba}) = 28 \text{ K}$, $T_c(\text{Sr}) = 37 \text{ K}$.

Es importante hacer notar que la disminución progresiva del radio del ion que sustituye al La no implica un aumento indiscriminado en la temperatura crítica, como lo prueba el hecho que al introducir impurezas de Ca en la estructura, la T_c es de 18.2 K, aunque sea de 0.99 Å su radio iónico^(3,4).

Con los estudios de los autores antes mencionados y muchos otros, nace lo que hoy en día se conoce como la familia de los cupratos de

lantano, ya que incluso se ha cambiado la estequiometría de los componentes iniciales.

El estudio del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ resulta interesante no sólo por su comportamiento superconductor y por que presenta la más alta temperatura de transición de los tetraoxocupratos de lantano con impurezas de alcalinotérreos, sino que además el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ es isoestructural con el compuesto K_2NiF_4 , es decir, presenta un arreglo de perovskitas laminares el cual es muy sensible a la estequiometría, tanto en las propiedades de la estructura misma, como en sus propiedades de transporte. Se observa una transición ortorrómbica-tetragonal (O-T), de tal forma que la superconductividad se presenta en esta última simetría.

A medida que aumenta la cantidad de las impurezas en la estructura hay una elongación del parámetro c y una disminución del parámetro a de la celda; este comportamiento podría ser explicado, como lo proponen Bednorz y Müller ⁽⁶⁾, como una distorsión del tipo Jahn-Teller.

La conformación de perovskitas laminares permite pensar que las propiedades del sistema están fuertemente influidas por el carácter bidimensional en las que los planos Cu-O-Cu desempeñan un papel importante ⁽⁸⁾.

Asimismo, la falta de estequiometría en el oxígeno da lugar a que el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ presente valencia mixta, al oxidarse parte de los cobres de Cu^{2+} a Cu^{3+} (valencia del cobre sólo conocida en soluciones sólidas y en medios fuertemente oxidantes) para conseguir la condición de electroneutralidad.

Esta misma ausencia de estequiometría permite que el compuesto sin impurezas $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ (con exceso de oxígeno, $\delta < 0$), presente superconductividad, aun cuando se conocía claramente su comportamiento aislante, asociado al de un antiferromagneto, para el cual existe

estequiometría en el oxígeno ($\delta = 0$).

Tal vez entre las características más notables que presentan estos óxidos se encuentra la dependencia lineal de la resistividad eléctrica ρ con la temperatura, para $T > T_c$, en muestras de fases puras; además del hecho que la superconductividad sólo se presenta en un intervalo muy estrecho de la cantidad de impurezas y eventualmente a una única composición⁽⁸⁾.

En este contexto, el propósito del presente trabajo fue realizar un estudio experimental del sistema cerámico superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, analizando algunas de las propiedades eléctricas y magnéticas, así como las características estructurales del compuesto; con el fin de contribuir a la comprensión del comportamiento del mismo.

Uno de los puntos que se consideraron relevantes radica en el estudio del comportamiento eléctrico del sistema en el estado normal, es decir entre los 50 y los 300 K.

Para la realización de este trabajo, se prepararon los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.5$, utilizando la técnica de pirólisis de nitratos; los valores de δ se obtuvieron por titulación iodométrica.

En la primera parte de este trabajo, Capítulo 1, se hace una revisión comparativa de la estructura cristalina, relacionándola con las propiedades eléctricas del sistema. Además se discute la falta de estequiometría en el oxígeno y las características magnéticas de las soluciones sólidas.

En el capítulo 2 se hace referencia a los métodos de preparación de compuestos en general y al utilizado en este trabajo. Asimismo se presentan los difractogramas de la estructura cristalina del sistema como parte de la caracterización del mismo, y la discusión de la

relación existente entre los parámetros de celda y la falta y/o exceso de oxígeno.

En el capítulo 3 se discuten las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de acuerdo a los resultados obtenidos en las mediciones de resistividad vs. temperatura y de susceptibilidad magnética de las muestras, también como función de la temperatura.

En el capítulo 4 se analizan y discuten los resultados experimentales. El Capítulo 5 contiene las conclusiones del trabajo y por último se presentan las referencias bibliográficas y el Apéndice, donde se encuentran los ajustes de la resistividad eléctrica en el estado normal.

1. EL SISTEMA $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

El campo de la superconductividad de alta temperatura de transición se encuentra en una fase muy interesante: la búsqueda de temperaturas críticas cada vez más altas, ha conducido al descubrimiento de varias familias de compuestos con complejas e intrincadas estructuras cristalinas.

Guiados por la idea esencial de que la física es la misma en todos los cupratos superconductores, los físicos han enfocado su atención en sistemas como el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Entre las características en común, desde el punto de vista cristalográfico, que comparten los nuevos cerámicos superconductores a base de cobre, se encuentran los planos Cu-O y la cercana relación estructural que tienen dichos compuestos con las perovskitas⁽¹⁰⁾.

Las perovskitas son una familia de cerámicos que combinan cationes y aniones (oxígeno generalmente) en una disposición atómica particular^(11,12). Las perovskitas se describen con la fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes y X son aniones. El catión A (el de mayor radio iónico) está en el centro de la estructura (cúbica, idealmente), los cationes B ocupan los ocho vértices, y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas (Fig.1).

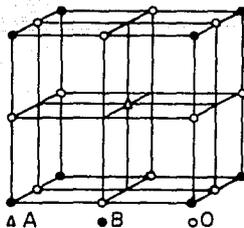


Fig. 1. Estructura cristalina de la perovskita

1.1 LA ESTRUCTURA CRISTALINA

El compuesto La_2CuO_4 tiene una estructura cristalina formada por perovskitas distorsionadas ($\gamma \neq 90^\circ$), llamada $\text{K}_2\text{NiF}_4(\text{T})$. El sistema da nombre a la estructura K_2NiF_4 puede ser representado -y de ahí a la estructura misma- como capas de Perovskita KNiF_3 y sal de roca KF ^(12,13,14) a lo largo del eje c. Sin embargo, la estructura $\text{K}_2\text{NiF}_4(\text{T})$ resulta más fácil de visualizar como un apilamiento de tres perovskitas, donde a dos de ellas les falta un plano y la tercera está centrada en el catión B (Fig. 2).

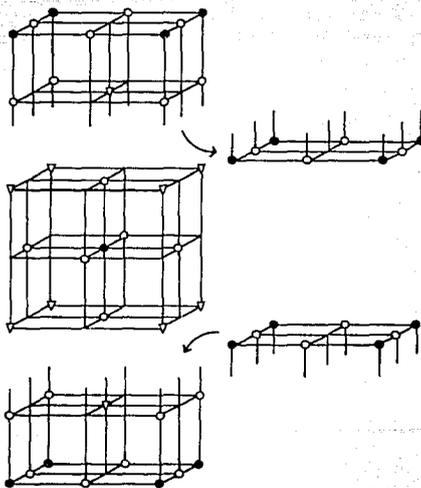


Fig. 2. Estructura K_2NiF_4 vista como un apilamiento de perovskitas

La estructura cristalina del compuesto La_2CuO_4 (Fig. 12) es tetragonal aunque con una muy pequeña diferencia entre los ejes a y b; $a=5.35740 \text{ \AA}$, $b=5.4009 \text{ \AA}$ y $c=13.1552 \text{ \AA}$. La sustitución de lantano por

estroncio (o por Ba), en pequeñas cantidades, estabiliza la estructura tetragonal a temperatura ambiente^(5,7) (Fig. 3).

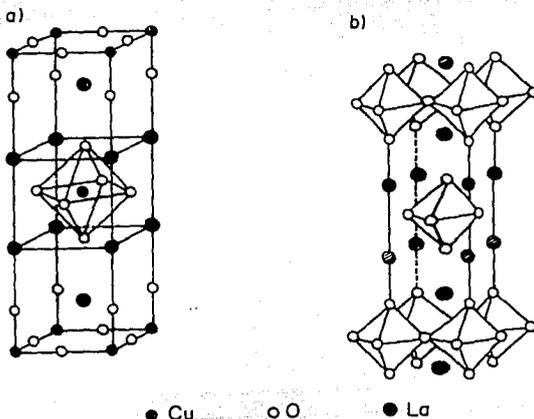


Fig. 3. Estructura cristalina del La_2CuO_4 (a) y del La_2CuO_4 que muestra la equivalencia de los sitios cobre (b).

Raveau *et al.* (15,16,34) establecen que la estabilidad de la fase K_2NiF_4 deficiente en oxígeno, que presentan los óxidos $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ depende de la naturaleza del alcalinotérreo que sustituye al lantano. En el caso particular $\text{A} = \text{Sr}$ los autores establecen que la estabilidad de la fase se produce en el intervalo $0 \leq x < 1.33$, sin embargo actualmente esto es materia de discusión, y se considerará más adelante. La simetría y los parámetros de celda dependen también de la cantidad x del sustituyente, así como de las condiciones de temperatura y presión de oxígeno utilizadas durante la síntesis.

Raveau *et al.* (*op. cit.*) al estudiar los patrones de difracción de Rayos X de los compuestos de la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, a

temperatura ambiente, encontraron dos intervalos de composición de diferentes características cristalográficas:

En el intervalo de composiciones $0 \leq x < 0.10$ los patrones de difracción son muy similares al La_2CuO_4 , presentan una estructura ortorrómbica, perteneciente al grupo de simetría Fmmm.

Para las composiciones $0.10 < x \leq 1$ la simetría es tetragonal y los parámetros de celda se relacionan con la estructura $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ (I4/mmm). Así, en el caso de los cupratos de lantano sustituidos parcialmente con estroncio la estructura es tetragonal (tipo K_2NiF_4) para valores de x por encima de 0.10, a temperatura ambiente.

Ahora bien, en la estructura cristalina mostrada en la figura 3 se puede ver que todos los sitios del Cu son equivalentes, y además, que éste está en coordinación 6 con el oxígeno, formando un octaedro (estructura $T^{(12)}$), ligeramente elongado a lo largo del eje c.

La elongación del octaedro es consecuencia de la coordinación 4 del cobre con los oxígenos del plano (enlace predominantemente covalente). Los átomos de cobre están más fuertemente ligados a los oxígenos de dicho plano que a los que forman capa con el lantano, llamados también oxígenos apicales (enlace predominantemente iónico)^(17,18). Una característica común y fundamental de estas perovskitas es la presencia de planos que sólo contienen átomos de cobre y de oxígeno en la base de los octaedros.

La elongación del octaedro podría también ser visualizada como una distorsión del tipo Jahn-Teller. Se sabe que existe una Perturbación Coulombiana sobre los electrones de los orbitales d del cobre, debido a la presencia de los oxígenos. Además en el La_2CuO_4 -caso estequiométrico- el cobre es divalente y "se encuentra en la simetría D_{2h} que caracteriza una distorsión axial en el octaedro CuO_6 de acuerdo con el efecto Jahn-Teller clásico"⁽³⁴⁾

El Cu(II), con configuración electrónica $[Ar] 3d^9$, se encuentra en simetría octaédrica en la estructura cristalina del La_2CuO_4 . En esta simetría, los orbitales "d" presentan un desdoblamiento de sus niveles energéticos debido al campo ligante -los oxígenos-. Estos nuevos niveles reciben el nombre de t_{2g} y e_g .

En el caso particular del Cu(II), en simetría octaédrica, existe una degeneración en e_g y la presencia de los oxígenos rompe esta degeneración, forzando a los electrones a colocarse en una configuración determinada. Al efecto de romper una degeneración dada una distorsión, se le conoce como efecto Jahn-Teller. La distorsión del octaedro se manifiesta como una elongación ó un achatamiento del mismo. En este caso particular, la distorsión produce una elongación de dicho octaedro.

1.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS

Las características de los sólidos, como la estructura cristalina, las propiedades ópticas, las eléctricas y las magnéticas dependen directamente del comportamiento de los electrones en su interior.

Con base en el comportamiento eléctrico, en función de la temperatura, los materiales se pueden clasificar en aislantes, semiconductores, conductores y superconductores. Al comparar con el número total de compuestos, elementos y complejos de éstos, son pocos los materiales que al rebasar cierta temperatura tienen comportamiento superconductor.

El fenómeno de la superconductividad se define por sus propiedades termodinámicas y de transporte. Un material está en el estado superconductor cuando es un conductor perfecto ($\rho = 0$) a una cierta temperatura, denominada temperatura crítica (T_c) y además presenta Efecto Meissner-Oschenfeld, es decir expulsa campos magnéticos menores de cierto valor crítico H_c .

1.2.1. COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO

Aun cuando los materiales sean buenos conductores siempre presentan cierta resistencia al paso de la corriente.

La resistividad eléctrica de los metales es una función de la temperatura. A temperatura ambiente la resistividad se debe, fundamentalmente, a las colisiones entre los fonones de la red y los electrones de conducción; a bajas temperaturas, como la del He líquido (4 K), se debe principalmente a las colisiones de dichos electrones con las impurezas y/o los defectos mecánicos de la red.

Cuando el metal tiene impurezas, la resistividad es consecuencia de la suma de los movimientos térmicos de la red (ρ_r) y la dispersión de las ondas de electrones con las impurezas que perturban la periodicidad de la misma (ρ_i):

$$\rho = \rho_r + \rho_i$$

Si la concentración de impurezas es pequeña, ρ_i puede ser considerada independiente de la temperatura (Regla de Matthiessen). Entonces, la resistencia residual al ser extrapolada a 0 K es solamente equivalente a ρ_i ya que a bajas temperaturas ρ_r tiende a cero ^(23,25).

Al enfriar un material conductor se observa que la resistencia eléctrica disminuye. La resistividad tiene esencialmente un comportamiento lineal con T ($\rho \propto T$) para $T > 1/3 \theta_D$ (Fig. 4a). A bajas temperaturas ρ es proporcional a T^5 , dado que para un metal normal $\rho(T) = \rho_0 + B T^5$, donde ρ_0 es ρ_i y $\rho_r = B T^5$ ⁽²⁵⁾.

En un material cristalino y perfectamente puro, donde el movimiento de los electrones está sólo impedido por las vibraciones térmicas de la red, la resistividad tiende a cero conforme T disminuye hasta cero Kelvin. Dado que ninguna muestra metálica real puede ser perfectamente pura, siempre existirá a $T = 0$ cierta resistividad residual ρ_0 . Mientras menos puro sea un material, mayor será su ρ_0 .

En un aislante, la dependencia de la resistividad eléctrica de la temperatura se refleja en un aumento exponencial de la resistividad a medida que la temperatura disminuye (Fig. 4b).

En el estado superconductor la resistividad es cero para temperaturas diferentes a 0 K; una vez alcanzada la temperatura crítica la resistividad cae abruptamente a cero.

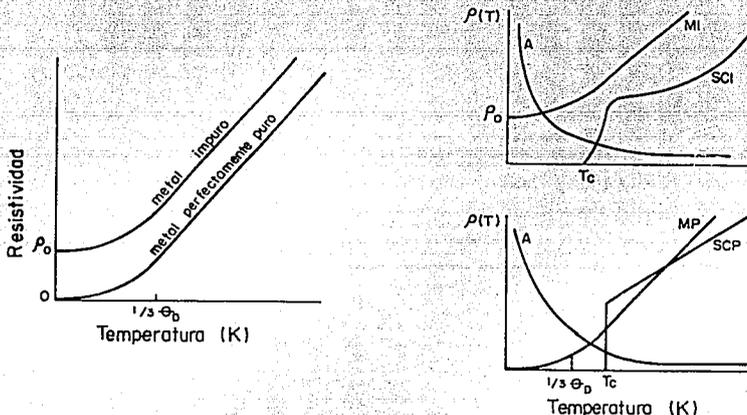


Fig. 4. Resistividad eléctrica ρ vs. temperatura. a) Comportamiento metálico, b) Comparación entre materiales puros (P) y no puros (I); SC-superconductor, M-metal, y A-aislante.

La transformación al estado superconductor puede ocurrir aun si el material es impuro. Aunque es posible que las impurezas tiendan a bajar la temperatura de transición; mientras más puro es el material más abrupta es dicha transición, ya que la transición del estado normal al estado superconductor en materiales de alta homogeneidad y pureza se realiza en un intervalo de temperatura del orden de los milikelvin.

En los superconductores la relación que existe entre la

resistividad eléctrica y la temperatura, para $T > T_c$, depende del nivel de impureza en la muestra. Si la muestra es impura, la resistividad tiene un comportamiento desviado de la linealidad que en algunos casos coincide con relación entre ρ y T característica de un metal normal ($\rho \propto T^5$). Para $T < T_c$ los electrones ya no son alterados por las fuentes dispersoras y la resistividad cae abruptamente a cero. Al igual que en los metales, si la muestra superconductora no presentara impurezas se esperaría un comportamiento lineal de $\rho(T)$ vs. T , pero aquí dicha linealidad se presentaría para $T > T_c$ (Fig. 4b). Así, en los nuevos óxidos cerámicos superconductores la no linealidad entre ρ y T se debe probablemente a la existencia de fases impuras⁽⁸⁾.

El sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ es un superconductor con una máxima T_c de 38 K⁽³⁾. Según Torrance *et al.*^(19,20) este sistema es superconductor entre $x = 0.08$ y $x = 0.30$, Shafer *et al.*⁽³²⁾ encontraron superconductividad a partir de $x = 0.06$; en ambos trabajos y en varios otros se señala que la máxima T_c se alcanza cuando $x = 0.15$ o 0.16 y decae para x mayores y menores. Sin embargo Harshman *et al.*⁽³³⁾ sugieren la existencia de una sola fase superconductora para $x \in [0.15, 0.16]$. Por lo que si se presenta superconductividad en otra composición es debida a una mezcla de las fases 0.15 y/o 0.16 con otras fases no superconductoras. Así, se supone que al hacer un gráfico de T_c vs. x se tendría una gaussiana angosta centrada en la composición que establece la estequiometría adecuada.

Trabajos posteriores⁽⁸⁾ exponen, de acuerdo con Harshman (*op. cit.*), que los cupratos de lantano, al parecer, presentan sólo una composición superconductora entre 0.15 y 0.16 (un átomo de Sr cada 3.33 celdas, dado que hay dos unidades de fórmula por cada celda); de esta manera el comportamiento gaussiano de T_c vs. x y el de fracción superconductora respecto al contenido de impurezas, son una prueba de la distribución azarosa del estroncio en los sitios del lantano, lo que justifica la suposición de lo angosto de dicha gaussiana al poder garantizar una muestra donde todos sus granos tengan la estequiometría

calculada. Por ejemplo, al fabricar una muestra con $x = 0.20$, una parte de la muestra se ordena según la estequiometría que presenta la fase superconductora ($x = 0.15$ y/o 0.16) y el resto queda como impurezas, resultando una muestra superconductora de T_c menor que la muestra de $x = 0.15$, lo que simplemente refleja que se ha construido una muestra que no tiene fases puras *i.e.* no monofásica.

Es importante aquí mencionar que todas las suposiciones anteriores están hechas considerando $\delta = 0$; al parecer no existen trabajos que contemplen la falta de estequiometría en el oxígeno conjuntamente con la posibilidad de que en este sistema la composición superconductora sea única.

La distribución del estroncio en la muestra es estocástica debido a lo cual existen muchas dificultades en la preparación de compuestos homogéneos, estequiométricos y de fases puras; lo que ha causado controversias respecto a que la superconductividad se produzca en una composición fija de estroncio⁽³⁵⁾. Tal vez, lo único que garantizaría muestras de fases puras sería una intensa molienda durante el proceso de fabricación de dichas muestras, aún en las fabricadas por métodos químicos.

1.2.2. COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

Los experimentos de Meissner y Oschenfeld mostraron que un superconductor es más que un material que en ciertas condiciones presenta resistencia cero. Estos materiales tienen la propiedad adicional de expulsar los campos magnéticos de su interior.

Sin embargo, la superconductividad es destruida por la aplicación de una corriente intensa ó de un campo magnético suficientemente fuerte. El máximo campo magnético al que puede someterse un superconductor antes de volver al estado normal es llamado campo crítico H_c . La cantidad H_c depende de la geometría de la muestra y es

además función de la temperatura, como lo indica la siguiente relación :

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

en donde se observa que a medida que la temperatura disminuye el campo magnético aplicado necesario para romper el estado superconductor aumenta hasta un valor H_0 para $T \approx 0$ K.

Un material en estado superconductor expuesto a un campo magnético externo $H < H_c$, repele abruptamente al flujo magnético. Esta transición es acompañada de la aparición de una superficie de corriente requerida para cancelar al campo en el interior de la muestra. Sin embargo, la exclusión no es completa, de hecho hay una parte del campo que penetra en la muestra. Del comportamiento exponencial del campo al interior del material, se define la longitud de penetración de London (λ_L) como la distancia de penetración donde el campo es 1/e de su valor en la superficie.

Como el campo magnético penetra una distancia finita, el comportamiento eléctrico de un material en estado superconductor queda descrito por la siguiente relación, que involucra la densidad de corriente J_s ^(26, 27)

$$J_s = E / \mu_0 \lambda_L^2$$

donde

$$\lambda_L = \sqrt{m / \mu_0 n_s e^2}$$

Ahora bien, el número de superelectrones por unidad de volumen (n_s) se incrementa desde un valor cero en la superficie hasta un valor máximo donde el campo como función de la posición vale cero. Este valor máximo del número de superelectrones depende de la pureza de la muestra.

Cuando el material está sometido a un campo H en el estado

superconductor y el valor del campo en su interior es cero, la susceptibilidad magnética χ tiene su valor máximo:

$$\chi = -M/4\pi H = -1/4\pi$$

donde M es la magnetización y H es el campo aplicado, en unidades CGS.

Los materiales superconductores se pueden clasificar en dos tipos dependiendo de su comportamiento en presencia de campos magnéticos externos. Esta distinción se puede obtener a partir del cociente característico de un material superconductor $K = \lambda_L/\xi$. Si $K < 1$ el superconductor es de tipo I y si $K > 1$ es de tipo II, para cualquier $T < T_c$. Donde ξ es la llamada longitud de coherencia, la cual se refiere al tamaño del par de Cooper.

El comportamiento magnético de un superconductor tipo I (elementos puros como el lantano, el mercurio ó el aluminio) se caracteriza por la relación $4\pi M = -H$ hasta un valor crítico H_c a partir del cual el campo magnético penetra en el material y éste regresa a su estado normal (Fig. 5a).

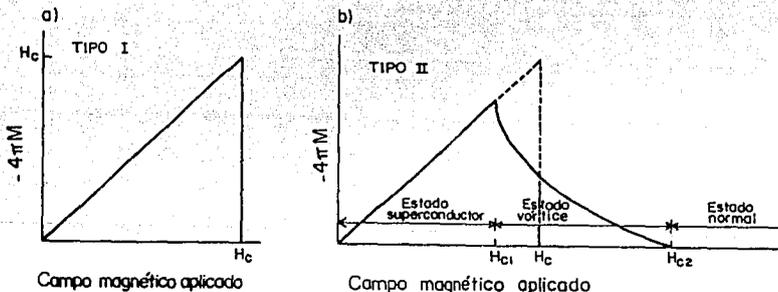


Fig. 5. Magnetización versus campo magnético aplicado. a) Superconductor que exhibe Efecto Meissner completo. b) Curva de magnetización de un superconductor tipo II.

En los superconductores tipo II se observa que la expresión $4\pi M = -H$ es válida hasta un valor crítico H_{c1} , a partir del cual el campo penetra parcialmente y de manera gradual hasta que se llega a un segundo valor crítico H_{c2} en el cual el campo penetra totalmente y el material regresa a su estado normal. Este comportamiento es típico de las aleaciones y compuestos superconductores (Fig. 5b). De hecho el material se mantiene en estado de superconducción en el intervalo entre H_{c1} y H_{c2} lo que significa que el material tiene una mezcla de regiones normales y superconductoras llamado estado mixto. Debido a que la susceptibilidad magnética χ de un superconductor tipo I está dada por $\chi = -1/4\pi$, un gráfico de χ vs T para un material sometido a un campo externo $H_{c1} < H < H_{c2}$ sería como el que se presenta en la figura 6. Si el superconductor es de tipo I toda la muestra es superconductor al atravesar T_c (línea continua) en cambio si es de tipo II un campo $H > H_{c1}$ no es lo suficientemente grande para destruir la superconductividad pero si para inducir el estado mixto del material; luego χ es menor a $-1/4\pi$ (línea a trazos).

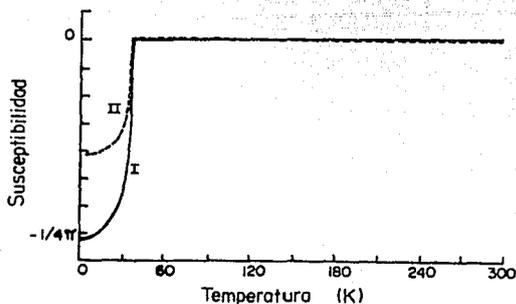


Fig. 6. Relación existente entre la susceptibilidad magnética χ y la Temperatura para superconductores tipo I y tipo II.

El sistema superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ es tipo II es decir $\lambda_L/\xi > 1$. Y como H_{c1} está muy distante de H_{c2} es considerado un sistema

altamente tipo II^(9,19,60).

1.2.3. DEFECTOS DE OXIGENO

Los óxidos con estructura K_2NiF_4 son susceptibles a cambios en la posición de los oxígenos de la celda. El sistema La_2CuO_4 con impurezas de estroncio generalmente tiene vacancias de oxígeno por lo cual se representa con la fórmula general $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$.

Dado que el Sr es un ión divalente, produce un desequilibrio en la carga eléctrica del sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ cuando se introduce en la estructura, en los sitios del lantano. Sin embargo, se observa que el compuesto se mantiene eléctricamente neutro y conserva su estructura. Para conseguir esta condición de neutralidad eléctrica parte de los átomos de cobres se oxidan y se reducen los oxígenos, estableciéndose una competencia entre oxidación y reducción para $0 < x < 1$ ⁽¹⁵⁾. Ahora bien, como no se puede saber realmente cuál de los iones es el que cambia de valencia, se hace un análisis de valencia formal⁽¹⁹⁾ considerando la entidad $[CuO_2]$.



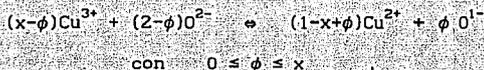
donde $p = x - 2\delta$ es el número de portadores de carga (huecos) que se mueven en los planos Cu-O insertos en la red cristalina.

De un análisis de valencia se obtiene:

$$\delta = x/2 + (1 - v/2)$$

donde v es la valencia del Cu. De la expresión anterior se ve que cuando $v = 2$, $\delta = x/2$ y en un sistema estequiométrico sin impurezas $\delta = x/2 = 0$ a menos que estén presentes oxígenos intersticiales en la estructura.

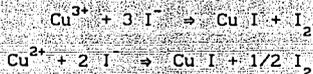
M.G. Sánchez⁽¹⁸⁾ trabajó la unidad $[\text{CuO}_2]^{p-2}$ en dos situaciones: a) fijando la valencia del Cu, lo que posibilita a los átomos de oxígenos a tener estados de valencia 1 y 2, b) fijando la valencia del oxígeno, entonces existen Cu(II) y Cu(III). De estas dos situaciones se establecen los siguientes postulados de equilibrio para los planos Cu-O :



de los cuales se puede obtener el valor de la valencia v del cobre, al suponer $\delta = 0$. Cabe señalar, que suponer $\delta = 0$ radica en permitirle a los oxígenos la valencia -1 cuando $x \neq 0$.

En este trabajo se hizo un análisis equivalente al expuesto por Sánchez (*op. cit.*), pero sin suponer $\delta=0$, es decir los oxígenos sólo pueden tener valencia -2 . Se consideraron ambos mecanismos de compensación eléctrica: la oxidación parcial del Cu^{2+} (compuesto de valencia mixta) y la presencia de vacancias de oxígeno en las capas La/Sr - O, acorde con lo establecido por van Dover *et al.* en 1987⁽³⁵⁾.

Los valores de δ se obtuvieron por iodometría; se valoró el Cu^{2+} y el Cu^{3+} presente en la solución sólida a partir de las siguientes reacciones en medio ácido y atmósfera inerte:



las cuales se pueden generalizar, como lo hacen Maeno *et al.*⁽³⁷⁾, en la siguiente expresión:



Se puede observar que el cobre reacciona con el yoduro liberando yodo, el cual se valora con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), según la siguiente reacción:



es decir, por cada dos moles de tiosulfato consumido hay un mol de yodo, y por cada $1/2 (1 + p)$ moles de yodo hay un mol de Cu^{2+p} , luego



de donde el volumen del tiosulfato empleado para completar la reacción permite saber cual es el valor de p en "y" gramos de muestra a una x dada. Mediante manipulaciones algebraicas simples se llega a que

$$p = (\text{CVM} - 1)/W$$

donde C y V representan la concentración y el volumen del tiosulfato utilizado; M es el peso de la fórmula a una x dada y W el peso de la muestra empleada en la valoración.

Se sabe además, que $p = x - 2\delta$, de donde se puede calcular el valor de las deficiencias de oxígeno (δ) y relacionarlas, entonces, con los parámetros de celda.

Se conoce que la relación existente entre los parámetros de celda y las deficiencias de oxígeno está estrechamente relacionada con el método de preparación de las muestras, ya que depende fuertemente de la atmósfera en la que se haya realizado el proceso térmico⁽²⁸⁾.

En el siguiente capítulo, se expone de manera general una revisión de los métodos de preparación de muestras y en particular se explica el método utilizado en este trabajo. Se discute también, sobre la caracterización de las muestras empleadas y la falta de estequiometría en el oxígeno que presentan.

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

2.1. MÉTODOS DE PREPARACIÓN

Existen varios métodos de preparación de sólidos policristalinos entre los que se pueden citar la reacción directa en estado sólido, la coprecipitación y la pirólisis de soluciones mixtas.

En todos los métodos se pretende tanto el abatimiento de la temperatura de síntesis como la reducción del tiempo de reacción entre los componentes. Por otro lado, un mejor sinterizado lleva a la obtención de fases más homogéneas con mejores propiedades mecánicas^(29,30).

Se conocen varios factores que influyen en el tiempo de reacción entre los componentes: el área de contacto entre ellos y por tanto las áreas específicas de cada uno, misma que depende del tamaño de grano; el tiempo empleado por los iones en difundirse a través de las fases y especialmente a través del producto y la nucleación, la cual se refiere a la facilidad del sinterizado si los componentes tienen estructuras cristalinas similares.

Para obtener muestras de buena calidad hay que maximizar el área de contacto, lo cual se logra con la disminución del tamaño de partícula ó de grano. Dicha disminución es conseguida con largas y repetidas moliendas. Se sabe que al moler polvos, por una hora en mortero de ágata, las partículas que lo constituyen tienen un tamaño de 10 μm , aproximadamente⁽³¹⁾.

Otra manera de aumentar el área de contacto consiste en someter a las muestras a mayores presiones; se han encontrado mejores resultados cuando dichas presiones son superiores a los 6.8 bar⁽³⁰⁾. El efecto conjunto de la temperatura y de la presión ayuda a que las partículas

se mezclen íntimamente; sin embargo, el proceso de densificación es generalmente lento y puede requerir de varias horas.

La técnica más usada para la preparación de sólidos policristalinos y en especial de cerámicos superconductores, es la reacción directa en estado sólido. En ésta, una mezcla de los óxidos de los elementos componentes del material se somete a temperaturas elevadas para propiciar que la reacción ocurra en un tiempo razonable. Sin embargo, la mezcla se realiza mecánicamente, por lo tanto el tiempo de reacción depende mucho del tamaño de las partículas y del grado de homogeneidad alcanzado en el mezclado⁽³⁰⁾. La experiencia ha mostrado que la homogeneización de la mezcla se facilita significativamente añadiendo suficiente solvente inerte y volátil, que se pierde durante la molienda.

En los métodos llamados de coprecipitación, se induce la precipitación simultánea de los cationes de interés. A partir de una disolución que contiene a los cationes del producto final, se consigue su separación con la adición de un precipitante en las condiciones de pH que favorezcan la cuantitatividad del proceso. Con esto, se garantiza tanto la precipitación simultánea de los cationes como la inhibición de la formación de complejos. Así, no se pierde la relación estequiométrica inicial. El resultado es un polvo fino que al aislarlo contiene los cationes mezclados uniformemente en escala atómica y de tan alta homogeneidad que las temperaturas y los tiempos de reacción, generalmente disminuyen. Esta disminución está estrechamente relacionada con el acortamiento de las distancias de interdifusión catiónicas que necesariamente deben ocurrir para la formación del producto.

Es importante destacar que la técnica de coprecipitación no es recomendable si los compuestos formados con el precipitante tienen diferentes solubilidades, ya que los cationes no precipitarían cuantitativamente y se perdería material en el filtrado.

En este trabajo se prepararon soluciones de nitratos, las cuales se concentraron mediante calentamiento lento. La mezcla de los cationes resultante de la concentración, es finalmente pirolizada para obtener nuevamente los óxidos. Este método se denomina pirólisis de nitratos, cuyo nombre más genérico es pirólisis de soluciones mixtas.

En los métodos que involucran pirólisis, las sustancias calcinadas son las que resultan de la concentración; en cambio en la coprecipitación, las sustancias que se calcinan son cristales en los que coexisten íntimamente mezclados los cationes de interés.

La ventaja de los métodos químicos se fundamenta en que la mezcla es mucho más uniforme, dado que los componentes se encuentran en solución. Además, la mezcla es en escala atómica, por lo que el tamaño de partícula no define la calidad del mezclado, aunque dicho tamaño sea de un orden de magnitud menor ($1\mu\text{m}$)⁽³⁸⁾ que los reactivos comerciales.

2.2 PIRÓLISIS DE NITRATOS

Los óxidos y/o carbonatos se disuelven en HNO_3 diluido (0.5 M) y luego las mezclas de los NO_3^- correspondientes se calientan para evaporar el agua. Una vez obtenidos los polvos resultantes de la evaporación, son llevados a 700°C para descomponer los nitratos en óxidos de nitrógeno y del metal correspondiente⁽³⁹⁾. Al final se obtienen los mismos componentes originales (óxidos), pero de tamaño de grano mucho menor⁽³⁸⁾. Estos óxidos ya están mezclados entre sí y tienen la estequiometría ajustada. En seguida se someten al proceso térmico necesario para obtener los compuestos requeridos.

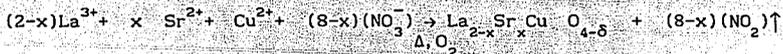
2.3 LA SÍNTESIS

Para la fabricación de las muestras de este trabajo se probaron diferentes técnicas. Al utilizar la coprecipitación (por carbonatos o

por oxalatos) se observó que parte del cobre se perdía, dada la coloración del agua del filtrado. Como se prefirió mantener la relación estequiométrica se optó por el método de pirólisis de nitratos.

Los reactivos iniciales fueron La_2O_3 (Anderson 99.99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 99+ %) y Cu metálico (Merck electrolítico, 99.999%), los cuales se disolvieron en HNO_3 diluido con agua deionizada (≈ 5 ppm de NaCl). Las soluciones se valoraron por técnicas convencionales de química analítica: el La^{3+} por gravimetría -precipitándolo como oxalato- el Sr^{2+} por complejometría -EDTA- y por Yodometría el Cu^{2+} . Con el fin de evitar la imprecisión en la medición de los volúmenes, la concentración de las soluciones de partida se ajustó cuidadosamente.

A partir de las soluciones valoradas de los nitratos de La, Sr y Cu se realizaron las mezclas según la siguiente relación:



para la solución de Sr^{2+} se utilizó una bureta de precisión (± 0.01 ml). En la figura 7 se muestran esquemáticamente los pasos seguidos en la preparación de las muestras, así como el proceso térmico al que fueron sometidas.

La mezclas obtenidas fueron de un color azul-verdoso. Una vez evaporada el agua, los polvos presentaron un color verde pálido mezclado con el color negro-grisáceo de la combinación de los óxidos de Cu, La y Sr. Para la realización del proceso térmico indicado en la figura 7 los polvos se colocaron en crisoles de alta alúmina (Al_2O_3 99.8 %, material que no permite la pérdida de sustancia, ni tampoco la mezcla de los óxidos empleados con los constituyentes del recipiente).

Las muestras fueron expuestas a 900 °C por 19 horas, luego se remolieron y pastillaron en forma cilíndrica de 1 cm de diámetro, para lo cual se sometieron a una presión de 4.0 kbar. En seguida, estos

cilindros se molieron y se pastillaron nuevamente para ser expuestos a 960 °C por 70 horas. Posteriormente a 1060 °C por 70 horas en atmósfera con oxígeno. Las muestras correspondientes a composiciones de estroncio en el intervalo (0.18-0.50) fueron tratadas por 12 horas a 1160 °C en atmósfera oxidante (con O₂), para someter finalmente todas las composiciones a 550 °C en atmósfera de oxígeno por 24 horas.

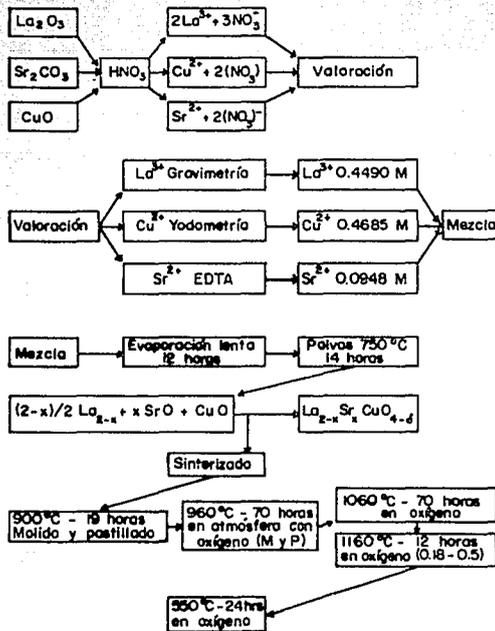


Fig. 7. Diagrama del proceso empleado en la fabricación de las muestras.

En este trabajo se hicieron 28 pastillas del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ con $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.25, 0.27, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45$ y 0.50 . Finalizado el proceso térmico se obtuvieron las 28 muestras de un color negro mate, que resultaron completamente estables aun a temperatura y presión ambiente durante largo tiempo (> 6 meses). La estabilidad fue comprobada al realizar mediciones de resistividad eléctrica de una misma muestra en diferentes tiempos y no obtener variaciones en los resultados.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA

La caracterización cristalográfica de los compuestos obtenidos se realizó mediante difracción de Rayos X, en un equipo Siemens - Kristalloflex 810, con cátodo de Cu y radiación $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$. Para la obtención de los parámetros de celda se hicieron barridos de 0.008 grados por segundo y los patrones de difracción fueron comparados respecto al La_2CuO_4 y al $\text{LaSrCuO}_4^{(15,16)}$ utilizando silicio como estándar interno. En la Tabla I se encuentran los valores de los parámetros de celda del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, y en la figura 8 se presentan los espectros de difracción de Rayos X de las muestras estudiadas.

Cabe señalar que el proceso térmico empleado fue seguido por Rayos X, *i.e.* entre cada uno de los pasos se obtuvieron los espectros de las muestras y éste fue el camino que llevó a muestras de mejor calidad (mayor pureza en la fase de interés). Todas las muestras obtenidas presentaron un color negro mate con puntos brillantes, y con una dureza tal que sólo pudieron ser cortadas con sierra de diamante. Cabe hacer notar que el grado de dureza iba en aumento conforme x se acerca a 0.15 e iba disminuyendo para x mayores. Además se observó que la dureza iba acompañada de un alto grado de fragilidad, característica que presentan los compuestos cerámicos.

Tabla I. Parámetros, relación c/a y volumen de la celda del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

x	a (Å)	c (Å)	c/a	Vol (Å ³)	b (Å)
0.00	5.3574 ± 0.00005	13.1552 ± 0.0001	2.4555	380.6128	5.4009 ± 0.00005
0.02	5.3540	13.1665	2.4591	380.0442	5.3912
0.05	5.3491	13.1896	2.4658	378.9939	5.3718
0.08	5.3520	13.2121	2.4686	378.7858	5.3597
0.10	3.7826	13.2223	3.4955	189.1855	
0.11	3.7818	13.2238	3.4967	189.1269	
0.13	3.7791	13.2340	3.5019	189.0026	
0.14	3.7763	13.2334	3.5043	188.7141	
0.15	3.7756	13.2374	3.5060	188.7012	
0.16	3.7766	13.2405	3.5059	188.9553	
0.17	3.7748	13.2381	3.5069	188.6312	
0.18	3.7745	13.2365	3.5068	188.5784	
0.20	3.7725	13.2430	3.5104	188.4711	
0.25	3.7710	13.2548	3.5149	188.4891	
0.27	3.7692	13.2570	3.5172	188.3505	
0.35	3.7664	13.2567	3.5197	188.0565	
0.45	3.7642	13.2558	3.5215	187.8241	
0.50	3.7631	13.2303	3.5158	187.3532	

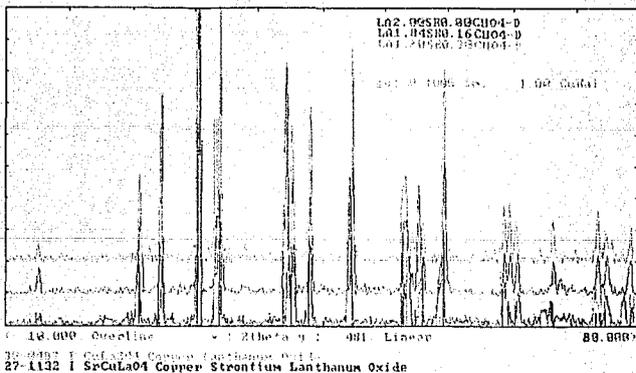


Fig. 8. Patrones de difracción de Rayos X del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

En la figura 8 puede observarse la existencia de fases puras para el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ como se ve al comparar con los patrones del La_2CuO_4 y del LaSrCuO_4 . Puede observarse también un pequeño corrimiento de los picos conforme nos alejamos de $x = 0$, con respecto al compuesto de referencia, así como, el acercamiento de los mismos al ser comparados respecto al sistema con $x = 1$. Estos corrimientos se deben a que las comparaciones se hicieron con respecto a patrones de difracción de diferente estequiometría, ya que no existen en los archivos del ICDA (International Centre for Diffractions Data) ni aparecen en los artículos los espectros de Rayos X para todas las composiciones de estroncio utilizadas en este trabajo.

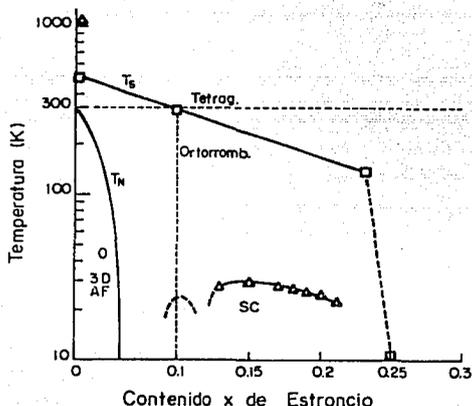


Fig. 9. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (Refs. 20,55).

Como ya se mencionó, el análisis de Rayos X, a temperatura ambiente, muestra una transición estructural (O-T) en $x \approx 0.10$. Como puede verse en la figura 9 la superconductividad ocurre en la fase tetragonal T^(15,16,17,36). Dicha transición se caracteriza por la desaparición de los dobletes (200) (020) y (400) (040) apareciendo en su lugar los picos (110) y (220) respectivamente^(6,7,17).

En este trabajo la desaparición del doblete (400) (040), con el cual se trabajó para la determinación de los parámetros, se presentó en $x = 0.08$, tomándose éste como el último ortorrómbico (Fig. 10).

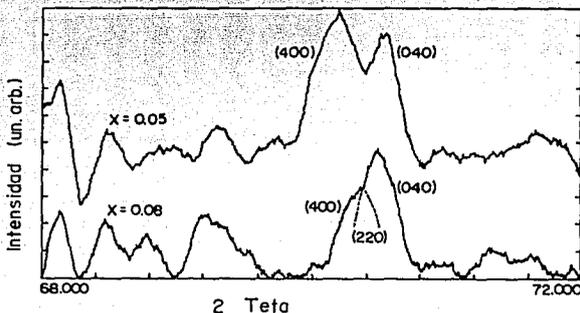


Fig. 10. Desaparición de los picos (400) y (040) apareciendo en su lugar el pico (220). Resultados obtenidos de las muestras $x = 0.05$ y $x = 0.08$.

En el trabajo de Raveau *et al.*⁽¹⁵⁾ el estudio de los patrones de difracción de Rayos X de los compuestos de estroncio muestran dos intervalos de composición con diferente estructura cristalográfica, la manera de relacionar los parámetros de celda de ambas es la siguiente:

$$a_t = a_p = a_o/\sqrt{2}, \quad b_t = b_p = b_o/\sqrt{2}, \quad c_o = c_t$$

donde a_o, b_o y c_o son los parámetros de la celda ortorrómbica del La_2CuO_4 ; a_t, b_t y c_t son los parámetros de la celda tetragonal LaSrCuO_4 , llamados a_p y b_p por algunos autores. Cabe señalar que existen trabajos más recientes^(4,5,6,7) que concuerdan con los resultados anteriormente expuestos y que siempre hacen referencia a ellos.

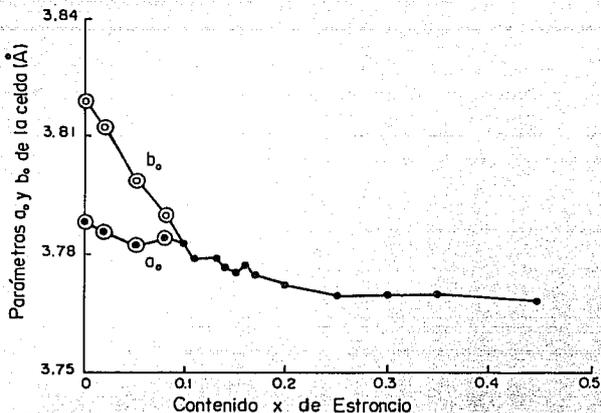


Fig. 11. Valores obtenidos de a_0 y b_0 vs. x , los datos encerrados por círculos están divididos por $\sqrt{2}$.

Se puede destacar que existen dos maneras alternativas de visualizar la transición estructural, la primera consiste en comparar los parámetros de todas las composiciones con la celda ortorrómbica y pensar que a_0 se acerca a b_0 como se muestra en la figura 11. La segunda manera, utilizada en este trabajo⁽¹⁷⁾ fue comparar dichos parámetros respecto a la celda ortorrómbica para $0 \leq x < 0.10$ y respecto a la tetragonal para $0.10 \leq x \leq 0.50$. Ambas celdas se relacionan vía $\sqrt{2}$, ya que de un cuarto de la celda ortorrómbica se construye la mitad de la celda tetragonal como se muestra en la figura 12, luego, las celdas son cristalográficamente equivalentes.

Los resultados de los parámetros de celda se muestran en la figura 13, donde se puede observar la elongación del eje c con la cantidad de estroncio, teniendo un máximo para $x = 0.27$, así como la tendencia a disminuir del parámetro a ; es decir, el tetrágono se distiende en la dirección c , lo que da como resultado una distorsión de los octaedros en dicha dirección.

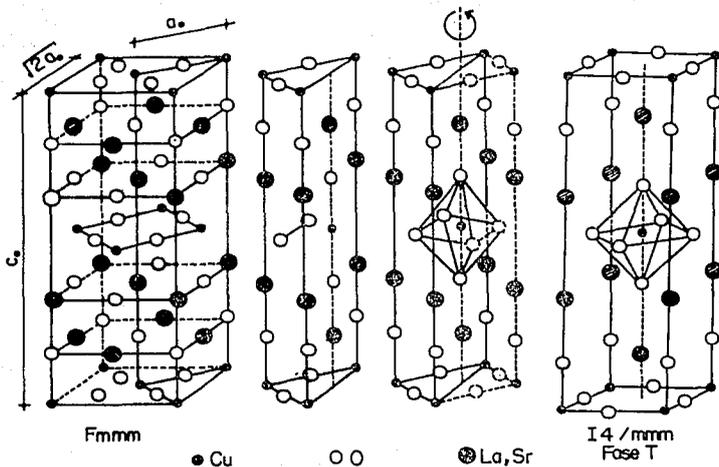


Fig. 12. Celda Ortorrónica y Tetragonal del sistema
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

En los tetraoxocupratos de lantano el aumento del parámetro c está fuertemente determinado por el tamaño del radio iónico del alcalinotérreo que sustituye al lantano, así como de la cantidad del sustituyente introducida en la estructura y por tanto la fracción de Cu^{3+} . Sin embargo, parecería ser que no se relaciona con la temperatura crítica de transición superconductor⁽⁴⁰⁾.

Raveau *et al.*⁽¹⁵⁾ y Nguyen *et al.*⁽³⁴⁾ establecen que la evolución del parámetro c , en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, puede también ser considerada para detectar la cantidad de Cu^{3+} existente en la muestra.

Los autores encuentran que el más alto valor de δ , obtenido por análisis termogravimétrico y por difracción de electrones, coincide con el mayor valor en el parámetro c . Plantean también, que el máximo en la razón $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ coincide con el máximo del cociente c/a , al hacer un gráfico de ambas magnitudes como función del contenido de estroncio.

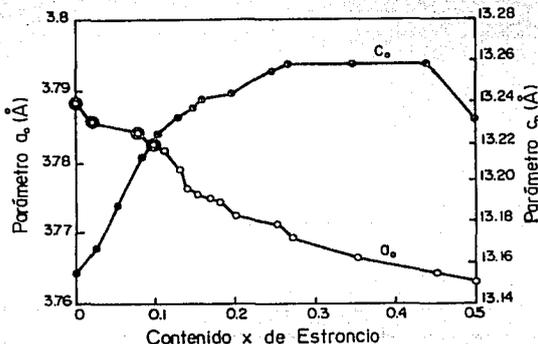


Fig. 13. Parámetros de celda del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\odot = a_c/\sqrt{2}$.

Es importante señalar que la δ presentada en los trabajos anteriormente citados no es la misma que se consideró en este estudio, ya que ellos llaman $-x/2 + \delta$ a la deficiencia de oxígeno, es decir, hacen una diferencia entre los mecanismos de compensación de la carga eléctrica. Las deficiencias de oxígeno se las atribuyen al factor $-x/2$ que le suman a los 4 oxígenos; de tal manera que la δ de Raveau tiene que ver solamente con los cobres en estado trivalente.

De lo anterior, queda claro que la δ de Raveau está directamente relacionada con la fracción de Cu^{3+} . Sin embargo si a δ le atribuimos ambos factores de compensación (como se hizo en este trabajo), un gráfico δ vs. x simplemente mostraría puntos al azar alrededor del cero como se observa en la figura 14b. Es importante hacer notar que los

resultados expuestos en dichas figuras se hicieron suponiendo deficiencias en el oxígeno, luego el subíndice $4 - \delta$ implica excesos de oxígeno cuando $\delta < 0$ (Tabla II).

Tabla II. δ , $4 - \delta$, δ de Raveau, Cu(III)/Cu(II) del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

x	δ	$4 - \delta$	δ Raveau	Cu(III)/Cu(II)
0.00 \pm 0.00005	-0.2799 \pm 0.00006	4.2799	0.2799 \pm 0.00006	1.2717 \pm 0.00001
0.05	0.0046	3.9954	0.0204	0.0425
0.08	0.0034	3.9966	0.0366	0.0790
0.10	0.0249	3.9751	0.0251	0.0529
0.12	0.0181	3.9819	0.0419	0.0915
0.14	0.0015	3.9985	0.0684	0.1585
0.15	-0.0101	4.0101	0.0851	0.2051
0.16	-0.0262	4.0262	0.1062	0.2697
0.18	-0.0020	4.0020	0.0920	0.2255
0.20	0.0965	3.9035	0.0035	0.0070
0.25	0.0709	3.9291	0.0541	0.1213
0.27	-0.0366	4.0366	0.1716	0.5225
0.30	0.1118	3.8882	0.0382	0.0827
0.35	0.1631	3.8369	0.0119	0.0244
0.40	0.1313	3.8687	0.0687	0.1593
0.45	0.1740	3.8260	0.0510	0.1136
0.50	0.1291	3.8709	0.1209	0.3189

En la figura 14, se ve que el máximo del parámetro c y el máximo de δ se encuentran en $x = 0.27$. Los máximos coinciden, entonces entre más Cu^{3+} tenga la muestra, mayor será el tamaño del parámetro c y por tanto más elongado estará el octaedro.

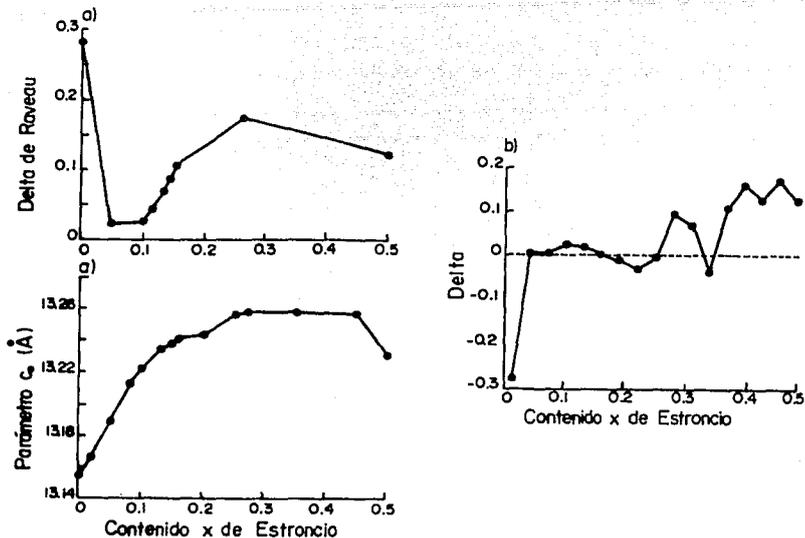


Fig. 14. Vacancias y/o excesos de oxígeno δ versus la composición de estroncio x. a) δ de Raveau y parámetro c, considerando al sistema como $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2+\delta}$. b) Considerando al sistema como $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

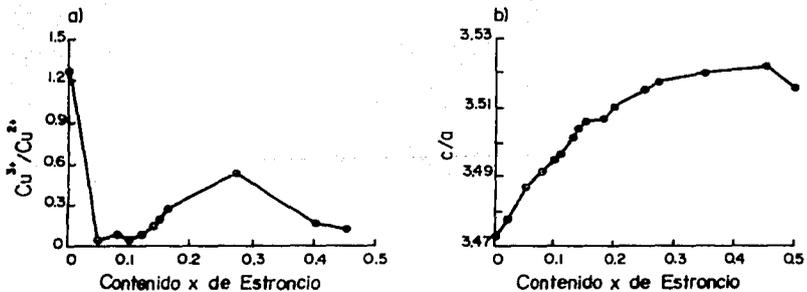


Fig. 15. a) Razón $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ respecto a la composición de estroncio. b) Cociente c/a versus x. $a = a/\sqrt{2}$.

Ahora bien, respecto a la correlación entre la fracción $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y el cociente de los parámetros a y c , los máximos realmente coinciden en $x = 0.27$, sin embargo el máximo de la razón entre a y c se extiende hasta $x = 0.45$, lo que tal vez pudiera ser debido a la abrupta disminución de a en ese intervalo (Figuras 15a y 15b).

Así, una vez caracterizadas las muestras del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ y probada la existencia de fases puras con la resolución que permiten los Rayos X, se procedió a medir resistividad eléctrica y susceptibilidad magnética como función de la temperatura, resultados que se presentan en el capítulo siguiente.

3. ASPECTOS EXPERIMENTALES DEL SISTEMA



3.1 MEDIDAS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

Las mediciones de la resistividad eléctrica ρ como función de la temperatura se realizaron en el intervalo de 20 a 300 K, para lo cual se empleó la técnica de cuatro puntas; los cuatro contactos se fijaron a la muestra con pintura de plata. Previamente las muestras se habían cortado en forma de paralelepípedos con sierra de diamante.

Para alcanzar las bajas temperaturas se utilizó un refrigerador de ciclo cerrado de helio (Displex APD). La temperatura fue sensada mediante un termopar Au (0.07 % Fe)/Chromel de 0.1 K de resolución, en la celda de enfriamiento. Las muestras fueron fijadas a dicha celda con una pasta que asegura el contacto térmico entre ambas.

Para la medición de las resistencias se empleó un Puente de Resistencia con una máxima resolución de $10^{-7} \Omega$. Las corrientes (AC) en el circuito se mantuvieron $\approx 30 \mu\text{A}$. Los valores de resistencia y temperatura fueron recopilados en una computadora a intervalos de 10 segundos.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 16. Los datos de temperatura crítica vs. composición de estroncio se presentan en la Tabla III y en la figura 17.

Para el estudio del comportamiento eléctrico del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ en el estado normal (de 300 a 50 K) se observó la figura 16 y se hizo una agrupación según la forma de las curvas $\rho(T)$ vs. T (Fig. 18, Apéndice).

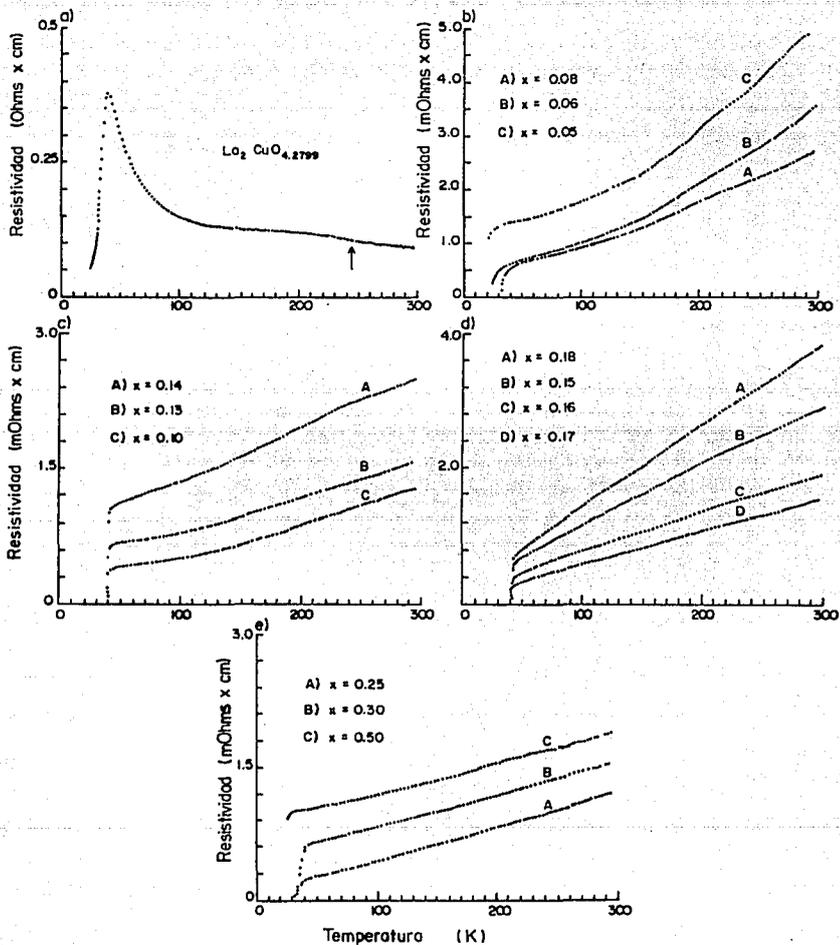


Fig. 16. Medidas de resistividad vs. Temperatura del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

Tabla III. Composición de Estroncio y Temperatura crítica obtenida de las medidas de resistividad eléctrica (ρ) en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

x	T_c (K)
0.07	25.20
0.08	32.00
0.10	36.20
0.13	37.70
0.14	38.80
0.15	40.20
0.16	40.60
0.17	38.70
0.18	37.30
0.20	31.40
0.25	27.80
0.27	27.50
0.30	26.80
0.35	23.60

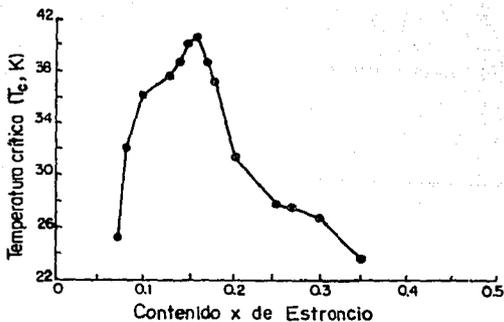


Fig. 17. Gráfica de la temperatura crítica T_c versus la composición de estroncio en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

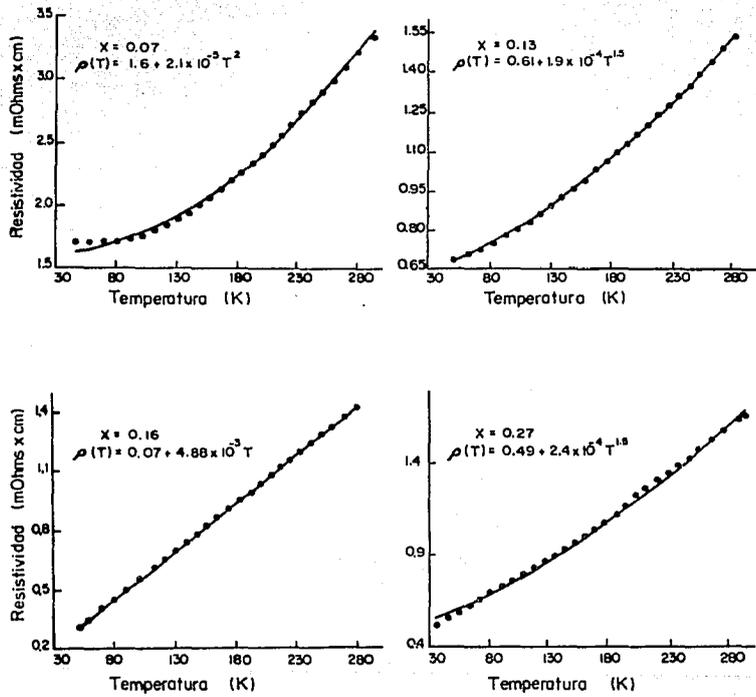


Fig. 18. Gráficas de resistividad contra la temperatura entre 38 y 300 K. Representativas de x entre 0.05 y 0.30.
 • Observados, — Ajustados.

Ajustando los datos de ρ vs. T se encontró que las muestras cuya composición de estroncio pertenece al intervalo [0.15-0.18] tienen pequeños valores de ordenadas al origen y son rectas con un coeficiente de correlación hasta de 1.0000 como puede observarse en la tabla IV. En el intervalo comprendido entre 0.05 y 0.10, $\rho(T)$ va como T^2 , y entre 0.10 y 0.14 inclusive, se presenta un comportamiento de $T^{1.5}$, igualmente la resistividad es proporcional a $T^{1.5}$ para x desde 0.20 a 0.50. Es conveniente aquí señalar que no solamente se obtuvieron buenos coeficientes de determinación si no que además existe una buena coincidencia entre las curvas experimentales y las resultantes del ajuste, como puede verse en la figura 18. El método empleado para ajustar los datos, el programa de cómputo utilizado y los resultados de todos los ajustes se presentan en el apéndice.

Tabla IV. Ajustes de $\rho(T)$ para diversas composiciones de estroncio en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

Concentración de Estroncio	Ajuste de $\rho(T)$ ($\text{m}\Omega \times \text{cm}$) $\rho(T) = A + B T^N$			Coefficiente de Determinación
X	A	B	N	R^2
0.05	1.31	4.4×10^{-5}	2	0.9970
0.06	6.49×10^{-4}	3.4×10^{-8}	2	0.9927
0.07	1.57	2.1×10^{-5}	2	0.9971
0.08	7.07×10^{-4}	2.4×10^{-8}	2	0.9850
0.10	0.34	1.9×10^{-4}	1.5	0.9975
0.13	0.61	1.9×10^{-4}	1.5	0.9995
0.14	1.01	3.1×10^{-4}	1.5	0.9926
0.15	0.26	9.1×10^{-3}	1	0.9998
0.16	0.07	4.9×10^{-3}	1	0.9999
0.17	0.01×10^{-2}	4.9×10^{-6}	1	0.9992
0.18	0.21	5.2×10^{-3}	1	1.0000
0.20	0.45	3.2×10^{-4}	1.5	0.9897
0.25	0.24	2.0×10^{-4}	1.5	0.9955
0.27	0.49	2.4×10^{-4}	1.5	0.9978
0.30	0.64	1.9×10^{-4}	1.5	0.9920

De los resultados de la resistividad eléctrica para $x = 0$ se esperaría un comportamiento aislante, ya que muchos autores incluyen esta composición en la parte antiferromagnética⁽⁶⁰⁾ del diagrama de fases del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, como se puede ver en la figura 9. Otros autores⁽⁵²⁾ han encontrado que el comportamiento eléctrico del $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ está fuertemente relacionado con la cantidad de oxígeno presente en su estructura, así la muestra con $x = 0$ es interesante *per se*.

En este contexto, un análisis particular para $x = 0$ fue realizado. Dada la forma tipo exponencial observada en la gráfica $\rho(T)$ vs. T (Fig. 16) entre los 38 y 200 K (Fig. 18) los datos fueron ajustados tanto a un modelo activado $\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, como a uno tipo Mott $\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/N}]$, donde N está relacionada con la dimensionalidad del transporte eléctrico^(24,41,42,43,45); ambos ajustes, no obstante dar coeficientes de correlación aceptables no dieron cuenta del comportamiento real de la resistividad eléctrica en forma adecuada, ya que al comparar las curvas teóricas (resultantes del ajuste) y experimental no existe una buena coincidencia (Fig. 19, Apéndice).

Ahora bien, si el comportamiento de la resistividad eléctrica como función de la temperatura fuera considerado como un proceso activado, el $\text{La}_2\text{CuO}_{4.2799}$ sería un semiconductor, con $\rho_0 = 0.08 \pm 0.01 \Omega \times \text{cm}$ y una energía de activación $E_a = 10 \pm 0.2 \text{ meV}$, como lo señaló el ajuste; tal valor, aunque del orden de magnitud de las energías de activación de los semiconductores de silicio o de germanio con impurezas, permitiría suponer al La_2CuO_4 como un semiconductor extrínseco y al oxígeno como impureza, sin embargo, para aceptar tal suposición habría que realizar experimentos con $\delta = 0$ y $\delta \neq 0.2799$ y poder así asegurar el comportamiento semiconductor del compuesto al realizar las mediciones del cambio en la energía de activación conforme cambia el contenido de la impureza^(24,61).

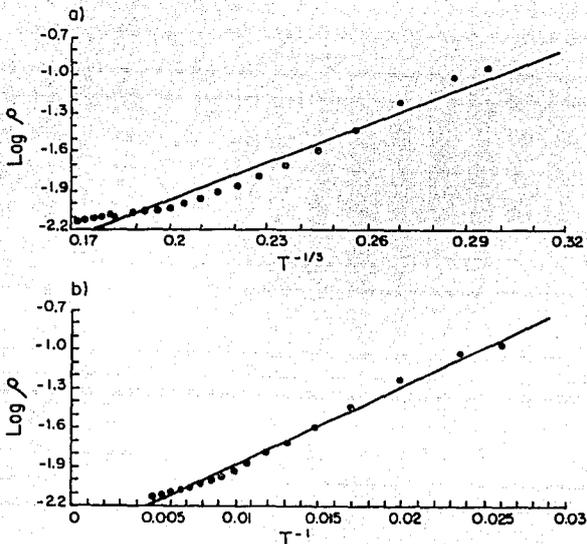


Fig. 19. Comparación entre los resultados experimentales y los ajustados a) para un aislante de Mott, b) para un semiconductor.

De la simple observación de la curvatura de la gráfica $\rho(T)$ (Fig. 16), parecería ser que el mecanismo de transporte eléctrico del sistema para $x = 0$ no es único y hay que hacer al menos una división según la temperatura. La muestra con $x = 0$ presenta un decaimiento de la resistencia entre los 20 K y los 38 K, no obstante la pequeña fracción de material superconductor (0.004 %, Tabla V) encontrada en esta muestra. Entre los 38 K y los 200 K tiene un comportamiento de tipo semiconductor o aislante. Tal combinación de mecanismos de transporte resulta difícil de interpretar.

Al respecto Dobrowski y Jorgensen⁽⁵⁸⁾ señalan que la superconductividad es debida a la presencia de una fase rica en oxígeno. De tal forma que el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ presenta dos fases ortorrómbicas casi idénticas. La fase del La_2CuO_4 la cual es antiferromagnética y la fase rica en oxígeno que es superconductora. Los mismos autores establecen que la abundancia de esta segunda fase se incrementa con la presión de oxígeno a la cual son sometidas las muestras.

Una explicación acabada de este extraño comportamiento está más allá de los objetivos de esta tesis, además hay que considerar que "una de las grandes incógnitas de la ciencia es el entendimiento de sistemas tipo Mott desde el punto de vista microscópico"⁽⁴⁶⁾.

3.2. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA χ Y FRACCIÓN

SUPERCONDUCTORA DEL SISTEMA $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se hicieron en un Susceptómetro Quantum Design de 1×10^{-9} emu de resolución en la magnetización y 0.01 K en la temperatura.

Las muestras se sometieron a campos de $H = 10$ G, a excepción de la muestra con $x = 0$ que fue expuesta a un campo de 1000 G.

El procedimiento de medición fue el siguiente: primero se baja la temperatura a 5 K, en ese momento el campo es aplicado y se mide entonces la magnetización subiendo la temperatura (Shielding). Una vez alcanzados los 300 K se baja nuevamente la temperatura, sin quitar el campo, y la magnetización se mide conforme la temperatura disminuye (Meissner); conociendo el valor del campo aplicado se pueden obtener las curvas que muestran la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura (Fig. 20).

La palabra Shielding se emplea para denominar a la primera parte

de la medición de susceptibilidad magnética, se refiere al "escudo" generado por las corrientes de apantallamiento que no permiten la entrada de campo magnético al interior de la muestra cuando ésta se encuentra en estado superconductor. Ahora bien, al alcanzar los 300 K, la temperatura desciende nuevamente en presencia de campo, cuando la muestra se encuentra otra vez en estado superconductor expulsa al campo magnético de su interior, por esto, esta segunda parte de la medición de susceptibilidad magnética χ es llamada Meissner.

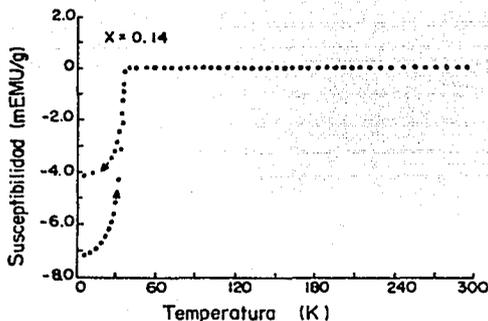


Fig. 20. Gráfica de la susceptibilidad magnética χ vs. T. Para $x = 0.14$, representativa de las gráficas obtenidas para otras composiciones.

En la figura anterior se pueden ver dos "ramas", la correspondiente a mayor susceptibilidad ($-7.173 \times 10^{-3} \text{emu/g}$) es la obtenida de la primera parte de la medición (Shielding), y es mayor precisamente porque aquí las corrientes de apantallamiento hacen ver a la muestra como "totalmente" superconductor.

Una vez concluido el ciclo, los valores de la magnetización (M) se

dividieron entre el campo aplicado (H) para tener los datos de la susceptibilidad magnética χ . Los resultados de las diferentes susceptibilidades se dividieron entre la masa de la muestra analizada, obteniendo los datos de la susceptibilidad por unidad de masa (emu/gr), que a su vez fueron multiplicados por la densidad de la muestra (se consideró el 70% de la densidad teórica calculada con los parámetros de celda) para obtener la susceptibilidad en unidades de emu/cm^3 y así pudiesen ser comparadas respecto al diamagnetismo ideal: $-1/4\pi \text{emu}/\text{cm}^3$. Cabe señalar que no se consideró el factor de desmagnetización, relacionado con la geometría de la muestra.

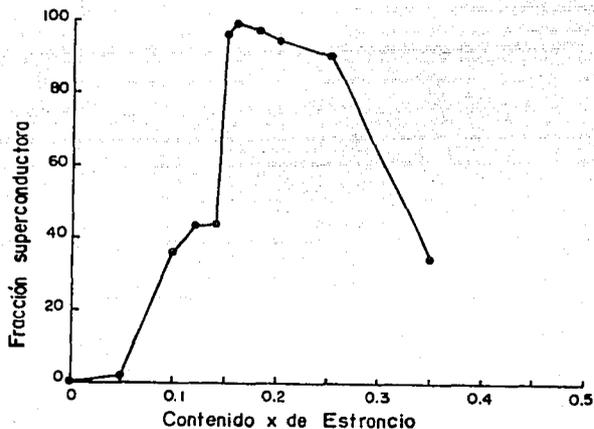


Fig. 21. Porcentaje de material superconductor respecto al diamagnetismo ideal (shielding) en unidades arbitrarias versus la composición x de estroncio.

Como podemos ver en la figura 21 la fracción superconductora va aumentando conforme nos acercamos a la composición de mayor temperatura crítica llegando hasta un valor máximo para $x = 0.16$ ($T_c = 40.6 \text{ K}$).

Una curva de este tipo es presentada en el trabajo de Harshman *et al.* ⁽³³⁾ donde concluyen que la existencia de fracción superconductor en muestras de diferente composición es debida solamente a la presencia de fases no puras, como lo prueban sus resultados de "Muon spin resonance". Entendiendo como fases no puras, aquellas donde la estequiometría en el estroncio sea distinta a 0.15/0.16. La zona de mayor fracción superconductor, no sólo coincide con la región de mayor T_c sino que además es la zona de "linealidad" de la resistividad en el estado normal como se mencionó en la sección anterior.

En la figura 22 se presentan las curvas de T_c vs. x obtenidas de las medidas de resistividad y de las de susceptibilidad magnética. Las temperaturas críticas obtenidas de las medidas de susceptibilidad magnética generalmente son menores que las obtenidas de las mediciones de resistividad eléctrica, probablemente debido a fenómenos de percolación y/o a problemas en la calibración de los termopares.

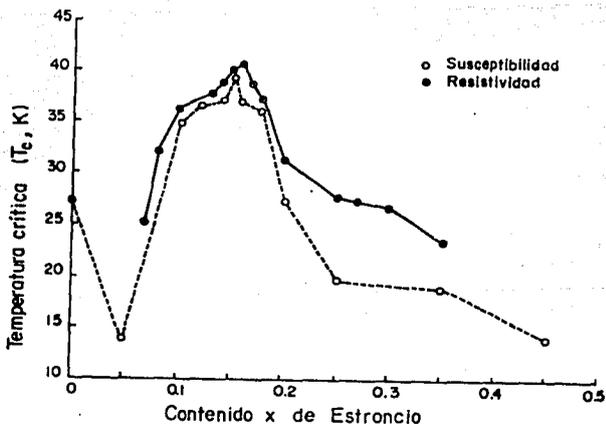


Fig. 22. Gráfica de la temperatura de transición superconductor *versus* x , obtenidas de las mediciones de resistividad y susceptibilidad.

Tabla V. Porcentaje de fracción superconductor y Temperatura crítica del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

x	% S.C.	T _c (K)
0.00	0.004	28.00
0.05	1.593	14.00
0.10	36.361	35.00
0.12	43.783	37.44
0.14	44.192	38.00
0.15	96.572	39.00
0.16	98.873	38.00
0.18	97.363	36.50
0.20	94.841	28.50
0.25	90.360	19.50
0.35	34.390	19.00

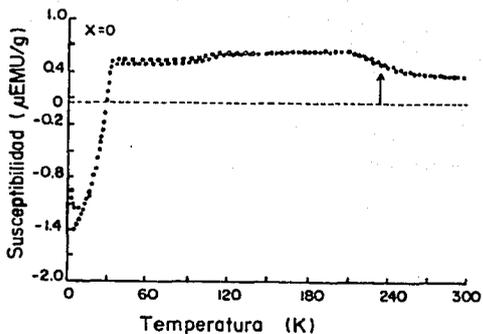


Fig. 23. Gráfica de la susceptibilidad magnética χ para $x = 0$, como función de la temperatura.

Es interesante analizar, como caso particular, la muestra con $x=0$ ya que su comportamiento magnético revela superconductividad

filamentaria (0.0043 % de fracción superconductor, Tabla V). Las medidas de δ (Tabla II) indican la no estequiometría por excesos de oxígeno, $\text{La}_2\text{CuO}_{4.2799}$, razón de su comportamiento electromagnético. El exceso de oxígeno, al considerarlo como impureza, es el responsable tanto de la existencia de superconductividad como del comportamiento de la resistividad que se observa entre 38 y 200 K.

Grant *et al.* ⁽⁴⁷⁾ y Veknin *et al.* ⁽⁴⁸⁾ establecen que el cambio pronunciado en la resistividad eléctrica y en la susceptibilidad magnética que se presenta alrededor de los 250 K (Figs. 16a y 23) está probablemente relacionado con la transición antiferromagnética y esta temperatura sería la temperatura de Neél.

Veknin *et al.* (*op. cit.*), Johnston *et al.* ⁽⁴⁹⁾, Fisk *et al.* ⁽⁵⁰⁾ y otros autores ^(51,52,53) establecen que el antiferromagnetismo, al igual que la superconductividad filamentaria son muy sensibles a la estequiometría en el oxígeno, ya que al cambiar las temperaturas, las atmósferas y/o las condiciones de presión a las que se someten las muestras del sistema $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ se observa variación en la temperatura de Neél así como en el comportamiento eléctrico de dichas muestras. Los autores anteriormente citados establecen también, que el comportamiento aislante propio del antiferromagnetismo se presenta en las muestras deficientes de oxígeno y en las estequiométricas; la superconductividad se presenta cuando existen excesos de oxígeno.

Es posible atribuir la falta de estequiometría observada en el $\text{La}_2\text{CuO}_{4.2799}$ a que algunos oxígenos se hayan quedaron retenidos en el interior de la estructura, debido al descenso abrupto de la temperatura, al haber templado la muestra a los 300 °C después de permanecer 70 horas a 1060 °C en atmósfera de oxígeno ^(15,34).

En el siguiente capítulo se presentan el análisis y la discusión de los resultados obtenidos.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y ESTEQUIOMETRÍA DEL OXÍGENO.

En el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ la sustitución del lantano por el estroncio lleva consigo un aumento en el contenido de huecos en los planos Cu-O, por tanto en este sistema las propiedades de transporte están regidas por huecos; comportamiento que ha sido verificado por medidas de Efecto Hall⁽⁵⁶⁾.

Como se ha señalado en los capítulos anteriores el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ es isoestructural con el K_2NiF_4 , esta estructura cristalina es muy sensible a los cambios en el oxígeno. La introducción de estroncio en los sitios del lantano además de estabilizar la estructura tetragonal^(33,35) produce un desequilibrio en la carga eléctrica, existen por tanto dos mecanismos de compensación: ó parte de los cobre en estado divalente se oxidan, resultando un compuesto de valencia mixta, ó aparecen defectos de oxígeno en la celda original.

El límite de solubilidad del Sr según Cava *et al.*⁽⁵⁾ se ubica en $x = 0.30$, sin embargo en este trabajo se obtuvieron fases puras hasta 0.35 según la resolución del equipo de Rayos X (3%).

En el presente trabajo se obtuvieron muestras del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ para valores de x pertenecientes al intervalo $0 \leq x \leq 0.50$ mediante el método de pirólisis de nitratos. Las condiciones de síntesis (1160 y 1060 °C por 70 horas con sólo cuatro moliendas intermedias) permitieron obtener muestras completamente estables al ambiente.

Debido a los requerimientos de precisión en la preparación de las muestras (ya que se realizaron en muy estrechos intervalos de composición (0.01)) y a lo sensible del sistema a las deficiencias y/o excesos en el oxígeno, la preparación en sí requirió de extremo

cuidado.

Se partió de soluciones estables y valoradas de La^{3+} , Cu^{2+} y Sr^{2+} , disueltas en ácido nítrico. Para evitar las impurezas en la concentración de estroncio, en la solución sólida, se trabajó con Sr^{2+} disuelto en HNO_3 al 0.01 M, de tal manera que al utilizar material de vidrio de precisión se aseguraran cuatro cifras significativas, es decir los valores de x tienen un error en la quinta cifra decimal.

En este trabajo se prepararon también siete muestras ($x = 0.10, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17$ y 0.25) por reacción al estado sólido utilizando los mismos reactivos originales y de la misma pureza que los empleados en la pirólisis de nitratos. La técnica de reacción al estado sólido necesita considerar la carbonatación del La_2O_3 por su rápida reacción con el CO_2 de la atmósfera. Así el reactivo fue primero calcinado por 12 horas a 900°C . El tratamiento térmico fue similar al utilizado en las muestras sujeto de estudio de esta tesis, sólo que aquí se realizaron diez moliendas; los resultados de Rayos X mostraron que aunque se obtuvo la fase, las muestras eran de menor pureza en dicha fase comparadas con las realizadas por nitratos con sólo 4 moliendas.

El análisis de Rayos X de las muestras obtenidas por el método de pirólisis de nitratos no reveló la existencia de otra fase ni tampoco se percibieron trazas de los reactivos originales dentro del límite de detección del equipo, alrededor del 3 % para $x \leq 0.35$. Para conseguir la pureza es necesario llevar la reacción hasta 1160°C en las muestras con $x > 0.18$ ^(19 y 32).

Los patrones de difracción de Rayos X coinciden con los reportados en la literatura ^(1,5,33,35). En cuanto a la evolución de los parámetros a y c y la transición estructural en $x \cong 0.10$ (a temperatura ambiente) son totalmente coincidentes con los resultados de Cava *et al.* ⁽⁵⁾ y Nguyen *et al.* ⁽³⁴⁾ en los que se señalan la disminución del parámetro a y el aumento del parámetro c . Los resultados de este trabajo muestran

que c crece continuamente con el contenido de estroncio y el máximo se ubica en $x = 0.27$. La forma de la curva de c/a coincide con los resultados del trabajo de Raveau et al.⁽¹⁵⁾, aunque ellos consideraron para su análisis muchos menos datos. El volumen de la celda unitaria calculado como $V = a^2c$ va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de estroncio (Tabla I).

En este trabajo se midió indirectamente la falta de estequiometría δ en el oxígeno por medio de la relación de Maeno et al.⁽³⁷⁾ donde lo que se encuentra es el valor p asociado a la cantidad de huecos, consecuencia de las diferentes valencias del Sr y del La. Lo que los autores señalan es que el Cobre tiene una valencia $p + 2$, entonces, si $p = 0$ es un cobre divalente y si $p = 1$ es un cobre trivalente, cualquier valor de p intermedio implica la existencia de una valencia mixta.

Los valores de la valencia formal promedio del cobre presentados en la tabla VI muestran claramente la existencia de Cu^{3+} , existiendo una estrecha relación entre el aumento de la cantidad de cobre trivalente y el contenido de estroncio, como lo muestra la relación que hay entre la razón $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ y la cantidad de la impureza (Fig. 15).

El cálculo de las δ vía la relación de valencia formal muestra una oscilación en torno a cero (Fig. 14b), sin embargo al introducir el concepto que Raveau le da a la δ ^(15,16,34) (separar los mecanismos de equilibrio de la carga eléctrica) se observa una marcada tendencia a aumentar dicho valor conforme se introduce estroncio en la estructura hasta llegar a un máximo cuando $x = 0.27$, máximo que coincide con el del parámetro c (Fig. 15). Asimismo, la gráfica de la razón c/a tiene la misma tendencia que la fracción $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (Fig. 16). Con esto queda claro que la elongación del octaedro que forman los cobres con los 6 oxígenos es debida a la existencia del Cu en estado trivalente^(15,34).

Tabla VI. x , δ , δ de Raveau y valencia V del cobre, del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

x	δ	δ Raveau	V
0.00 \pm 0.00005	-0.2799 \pm 0.00006	0.2799 \pm 0.00006	2.5599
0.05	0.0046	0.0204	2.0408
0.08	0.0034	0.0366	2.0732
0.10	0.0249	0.0251	2.0502
0.12	0.0181	0.0419	2.0838
0.14	0.0015	0.0684	2.1369
0.15	-0.0101	0.0851	2.1702
0.16	-0.0262	0.1062	2.2123
0.18	-0.0020	0.0920	2.1839
0.20	0.0965	0.0035	2.0071
0.25	0.0709	0.0541	2.1082
0.27	-0.0366	0.1716	2.3432
0.30	0.1118	0.0382	2.0764
0.35	0.1631	0.0119	2.0238
0.40	0.1313	0.0687	2.1374
0.45	0.1740	0.0510	2.1020
0.50	0.1291	0.1209	2.2418

Jorgensen⁽⁵⁷⁾ descarta la existencia de otros estados de valencia del cobre, Sánchez⁽¹⁸⁾ juega con la posibilidad del cobre monovalente, sin embargo este último obtiene tal estado de valencia, al suponer al sistema estequiométrico, esta condición se da en este sistema sí y sólo sí se pierde la relación inicial de 2:1 entre el lantano y el cobre.

Ahora bien, dada la distorsión del octaedro por efecto Jahn-Teller y debido a que el cobre divalente, en configuración de alto y bajo espín, es *per se* un ion Jahn-Teller⁽³⁴⁾, conjuntamente con que el aumento del eje c es en el mismo intervalo en el que a decrece, parecería indicar que la distorsión Jahn-Teller sobre el octaedro CuO_6 consiste en producir cuatro enlaces cortos (ecuatoriales) y dos enlaces más largos (axiales) como una consecuencia de que el electrón en e_g se localiza en el orbital $d_{x^2-y^2}$.

El comportamiento de c/a parece reflejar justamente esta tendencia; el aumento de solamente 0.12 implica que la distorsión, en la configuración tanto de alto espín como de bajo espín de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, es realmente baja^(21,22,28). Sin embargo para una prueba experimental de efecto Jahn-Teller no solamente habría que hacer experimentos, por ejemplo con espectroscopia Mössbauer, sino que antes es importante fijar correctamente el máximo de la distorsión, por lo tanto es fundamental la fabricación de la muestra 100% estequiométrica.

Es importante aquí señalar que al ser el Cu^{2+} un ion Jahn-Teller, se esperaría una disminución de la distorsión del octaedro con el aumento de la cantidad de Cu^{3+} presente en la estructura, además el radio iónico del cobre trivalente es menor ($R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}^{3+}} = 0.54 \text{ \AA}$; ambos en configuración octaédrica). Los resultados experimentales muestran una probable combinación de mecanismos, entre los que se puede mencionar la regla de Vegard, ya que el radio iónico del estroncio ($R_{\text{Sr}} = 1.31 \text{ \AA}$, en coordinación 9) es mayor que el del lantano ($R_{\text{La}} = 1.22 \text{ \AA}$, en coordinación 9)⁽⁶²⁾.

El comportamiento de los parámetros de celda con el contenido de estroncio está necesariamente ligado con las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, como lo muestra la existencia de superconductividad en la simetría tetragonal (Fig. 9).

4.2. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS DEL SISTEMA $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

Las características del transporte eléctrico que muestran los compuestos de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ están íntimamente relacionadas con el comportamiento de su estructura al incrementarse el contenido de estroncio.

Haciendo un análisis del comportamiento eléctrico en el estado normal (50-300 K) para bajas concentraciones de estroncio, desde 0.05 hasta 0.08 se observa que la resistividad eléctrica es de la forma

$\rho(T) = A + B T^2$ y para x entre 0.10 y 0.14 $\rho(T) = A' + B' T^{1.5}$ (Tabla IV), algunos autores adjudican a estas composiciones un comportamiento tipo aislante^(46,54). Según los resultados obtenidos en este trabajo entre 0.01 y 0.04 (Fig. 24) se encuentra concordancia con el citado comportamiento, sin embargo, entre 0.05 y 0.14 hay un comportamiento tipo metal-anómalo como lo demuestran las relaciones antes expuestas.

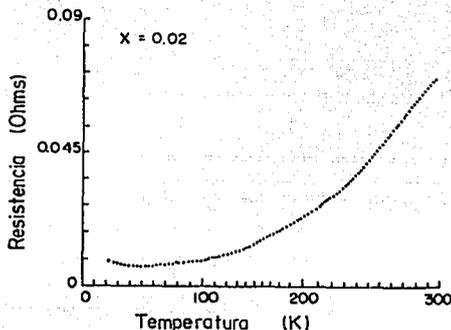


Fig. 24. Gráfica de resistencia vs. temperatura para $x = 0.02$, representativa de las composiciones pertenecientes al intervalo [0.01-0.04].

Para $x \in [0.15-0.18]$ la resistividad como función de la temperatura tiene un comportamiento lineal: $\rho(T) = A'' + B'' T$ (Tabla IV) asociado a metales con mayor concentración de fases puras. Este intervalo también es el de mayor temperatura crítica y mayor fracción superconductora (Tablas III y V).

Cuando las concentraciones de estroncio son mayores (0.20-0.50) se observa una relación del tipo $\rho(T) = \tilde{A} + \tilde{B} T^{1.5}$ (Tabla IV) de acuerdo con Takagi *et al.*⁽⁵⁵⁾, esta relación está asociada a materiales tipo metálicos. Es importante señalar la dificultad en el sinterizado de los compuestos para estas composiciones de estroncio, a pesar de haber subido la temperatura a 1160 °C en la última parte del proceso, los

espectros de Rayos X no mostraron la pureza de fases encontrada para las otras concentraciones, esto se agudizó para $x \geq 0.35$ concordando con lo establecido por Cava *et al.*⁽⁵⁾ respecto al límite de solubilidad.

Es también debido a la impureza de fases mencionada, la posible obtención de superconductividad en concentraciones correspondientes a la fase ortorrómbica (0.05-0.08). En este trabajo la composición $x = 0.08$ se consideró como la última entre las de estructura ortorrómbica. Desde los trabajos de Raveau *et al.* en 1981⁽¹⁶⁾ se sabe de la transición ortorrómbico-tetragonal que presentan los compuestos de esta serie; dicha transición se presenta, a temperatura ambiente, para $x = 0.08$ según los resultados de este trabajo.

En numerosos trabajos^(3,4,5,10,11,12,13) se menciona la estrecha relación existente entre la ocurrencia de la superconductividad y la fase tetragonal de la estructura. En 1987 Van Dover *et al.*⁽³⁵⁾, y en 1991 Takagi *et al.*⁽⁵⁴⁾ encontraron que la superconductividad está asociada con la señalada transición estructural y más precisamente expusieron la desaparición del comportamiento superconductor con el cambio de estructura, cuando en $x = 0.20$ se da la transición a la fase tetragonal a 0 K como se puede apreciar en la figura 25. Así la última concentración superconductor debería ser, de acuerdo con esta suposición, en $x = 0.20$.

De lo anterior se desprende que la ausencia de fases puras (no monofásicas) para $x \in [0.05-0.14]$ y $x \in [0.20-0.50]$, aunque esté por demás decirlo, se manifiesta en las curvas de $\rho(T)$ encontradas, y se comprueba en los cálculos de fracción superconductor presentadas en la figura 21. En esta misma figura, se observa que existe plena coincidencia con los resultados de Harshman *et al.*⁽³³⁾ para x entre 0 y 0.16. Por lo que la falta de pureza de fases es mucho más "conflictiva" para las altas concentraciones de estroncio. Además, en dichas concentraciones el límite de solubilidad marca de por sí la aparición de microfases.

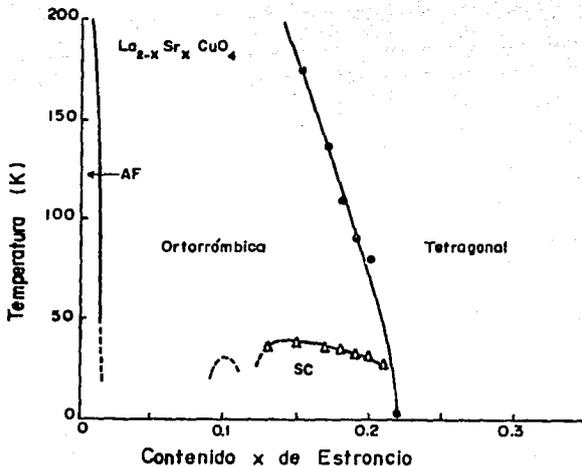


Fig. 25. Diagrama de fases mostrando la transición estructural a 0 K que se presenta en $x \approx 0.20$, tomado de la referencia 55.

Llama la atención el hecho de que al haber fabricado las 28 muestras con el mismo método y las mismas condiciones de temperatura, se obtengan monofases sólo para las concentraciones pertenecientes al intervalo [0.15-0.18]. Parecería ser que tales concentraciones son las que facilitan el proceso y son las de la estequiometría que da cuenta de los mecanismos de transporte en forma más adecuada, además de que en dichas muestras se obtuvo la mayor fracción superconductora y la más alta temperatura de transición. Los valores de fracción superconductora están a nivel cualitativo ya que existen parámetros no cuantificados como son el factor de desmagnetización y el valor real de la densidad de las muestras.

La aseveración de haber trabajado con muestras que presentaban pureza de fases fue hecha con base en los resultados de los difractogramas de Rayos X, mismos que como sabemos tienen un error menor al 3 %, luego la impureza antes mencionada, i.e. la aparición de otras fases no identificadas, es de ese orden de magnitud. La posibilidad de haberla detectado antes de realizar las medidas de transporte se queda en la factibilidad de disponer de un equipo de difracción de neutrones.

Dada la sensibilidad del comportamiento eléctrico y magnético a la pureza de fases, sería conveniente continuar pensando en los métodos de coprecipitación considerando que para la síntesis de estos cerámicos hay que examinar los problemas de la cinética del fenómeno. Lo que se traduce, de manera natural, en un aumento del número de moliendas; ya que se está hablando de pureza de fases en concentraciones de 1 átomo de estroncio cada 3 ó 4 celdas. Lo estocástico de dicha distribución solamente puede ser abatido contemplando la cinética antes mencionada.

Ahora bien, si al añadir estroncio se desestabiliza la estequiometría del oxígeno ¿ serán a caso los oxígenos en exceso los que dan cuenta del comportamiento electromagnético en este sistema ?. De ser así, se esperaría un pico en la gráfica δ vs. x en la región superconductora, como el que se observa en la Fig. 14.

Los artículos que hablan de una composición de estroncio privilegiada, ubicada por algunos autores en $x = 0.15$ y/o 0.16 , no presentan los resultados de δ y tampoco se refieren a ella. En la literatura el problema se divide en dos, por una parte las muestras con estroncio y por otra las sin estroncio. ¿ Serán realmente dos problemas, tratándose del mismo sistema ?.

Para resolver las dudas y contestarse las preguntas hay que continuar con el estudio del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron las propiedades magnéticas y de transporte del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, con concentraciones de estroncio en el intervalo $0 \leq x \leq 0.5$.

Las muestras se prepararon mediante pirólisis de nitratos de los cationes correspondientes, obteniéndose una pureza de fases mayor al 97 %. La ventaja de este método consiste en reducir el tamaño de grano, lo que permite una mezcla más íntima entre los cationes y así un mejor y más rápido sinterizado.

A partir de $x \approx 0.35$ se encontraron señales de fases no identificadas, como lo muestran los patrones de difracción de Rayos X; estos resultados concuerdan con lo reportado por Takagi *et al.* ^(5,55) respecto al límite de solubilidad del estroncio.

Los resultados obtenidos sobre las deficiencias de oxígeno δ y de la fracción $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, para los compuestos tratados, muestran que existe una fuerte dependencia entre estos valores y la cantidad de estroncio introducida en la estructura.

El comportamiento de los parámetros de celda como función del contenido de estroncio señala una transición estructural (O-T) alrededor de $x = 0.10$. El aumento del parámetro c tiene un máximo coincidente con el máximo de la cantidad de Cu^{3+} . La razón c/a tiene la misma tendencia que la fracción $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$.

Al estudiar el comportamiento de la resistividad eléctrica como función de la temperatura, en el estado normal se encontró que:

- Para las concentraciones de estroncio pertenecientes al intervalo [0.05-0.08] la resistividad es proporcional al cuadrado de la temperatura.

- En las muestras en las que la concentración de estroncio

se encuentra en los intervalos [0.10-0.14] y [0.20-0.50] la resistividad es proporcional a $T^{1.5}$.

- Para muy bajas concentraciones [0.01-0.04] la resistencia se incrementa conforme decrece la temperatura.

- Las muestras con concentraciones intermedias [0.15-0.18] presentan un comportamiento lineal en $\rho(T)$.

La zona de superconductividad se localiza a partir de $x = 0.07$ hasta $x = 0.35$. Un máximo de $T_c = 40.6$ K se encontró para la composición $x = 0.16$.

La fracción superconductor determinada por las mediciones de susceptibilidad magnética alcanzó un valor máximo para $x = 0.16$. Esta fracción disminuye para x mayores y menores.

Las muestras en las que la resistividad eléctrica tiene un comportamiento lineal como función de la temperatura [0.15-0.18], son aquellas en las que se presenta la más alta temperatura crítica y la mayor fracción superconductor.

La composición $x = 0$ reveló superconductividad filamentaria con una temperatura de transición de 28 K.

La superconductividad que presenta la muestra a $x = 0$ es muy probablemente debida al exceso de oxígeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z.Phys. B- Condensed Matter **64**, 189-193 (1986).
2. C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, K.J. Huang, and Y.Q. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 405 (1987).
3. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **26**, L 123, (1987).
4. H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **26**, L 156, (1987).
5. R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg, and E.A. Rietman, Phys. Rev. Lett. **58**, 408 (1987).
6. J.G. Bednorz and K.A. Müller. Reviews of Modern Physics, **60**, 585-600. (1988).
7. J.G. Bednorz and K.A. Müller. Mat. Res. Bull. **22**, 819-827, (1987).
8. R.L. Greene, Proceedings of International Conference on Organic Superconductors, Lake Tahoe California (1991).
9. B. Bartlogg. "Selected Experiment on High Tc Cuprates". Addison-Wesley Publishing Co. The Los Alamos Symposium 1989. (1990).
10. J.H. Sharp, Br. Ceram. Trans. J. **89**, No.1 (1990).
11. R.M. Hazen,, Sci. Amer. **6**, 52-61, (1988).
12. R.M. Hazen, "Crystal Structures of High-Temperature Superconductors". Properties of High Temperature Superconductors. Ed. D. Ginsberg, World Scientific, Singapore, Jan. 1990.
13. P. Ganguli and C.N.R. Rao, J. Sol. St. Chem., **53**, 193-216, (1984).
14. K.K. Singh, P. Ganguly and J.B. Goodenough. J. Sol. S. Chem. **52**, 254-273, (1984).

15. B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu and D. Groult. Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides. Springer-Verlag. New York, June 1991.
16. N. Nguyen, J. Choinsnet, M. Hervieu and B. Raveau. Journal of the Solid State Chemistry. 39, 120 (1981)
17. R.M. Fleming, B. Batlogg, R.J. Cava, and E.A. Rietman, Phys. Rev. B, 35, 7191-7194, (1987).
18. M. G. Sánchez, *et al.* "Review of recent work on the 214 lanthanum strontium cuprates, nickelates and nickelo-cuprates". XIII Winter Meeting on Low Temperature Physics. Modern Topics of Condensed Matter. México, Jan. (1992).
19. J. B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzari, A. Bezinge, T.C. Huang and S.S.P. Parkin, Phys. Rev. B. 61 (9), 1127-1130 (1988).
20. J.B. Torrance, A. Bezinge, *et al.* "Which properties change as superconductivity disappears at high doping concentrations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ". Submitted to Phys. Rev. B. (1989).
21. B.F. Figgis. Introduction to Ligand Fields. Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons. New York. 1966.
22. L.E. Orgel. Introducción a la química de los metales de transición. Teoría de Campo Ligando. Ed. Reverte. México 1964.
23. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. Solid State Physics. Holt-Saunders International Editions, London 1976.
24. G. Busch and H. Schade. Lectures on Solid State Physics. International Series in Natural Philosophy Vol. 79. Pergamon Press. Hungary 1976. Hungary 1976.
25. Ch. Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons. Inc. 4th ed. New York. 1986.
26. A.C. Rose-Innes and E.H. Roderick. Introduction to Superconductivity. 2nd. ed. Pergamon Press. Oxford 1978.

27. M. Tinkham. Introduction to Superconductivity. McGraw Hill, New York. 1971.
28. G. Tavizón A. "Estructura y Transporte Eléctrico en el Sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ". Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica). 1991.
29. F. Orozco D. Análisis Químico Cuantitativo. E.D. Porrúa S.A. 9a. ed. México, 1977. México, 1977.
30. A.R. West. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons. 1989.
31. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D.R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. John 2nd. ed. John Wiley & Sons. Inc. New York. 1976.
32. M.W. Shafer, T.Penney and B.L. Olson. Phys. Rev. **36** 4047-4050 (1987).
33. D.R. Harshman, G. Aeppli, B. Batlogg, G.P. Espinosa, R.J. Cava, A.S. Cooper, L.W. Rupp, E.J. Ansaldo and L.L. Williams. "Submitted to PRL." Dec. (1988).
34. N. Nguyen, F.Studer et B. Raveau, J. Phys. Chem., 389-400 (1982).
35. R.B. van Dover, R.J. Cava, B. Batlogg and E.A. Rietman, Phys. Rev. B, **35**, 5337-5339, (1987).
36. K. Oh-ishi, et al. Jap. J. Apl. Phy. **27**, L1449-L1452. (1988).
37. Y.Maeno, H.Teraoka, K.Matsukuma, K.Yoshida, K.Sugiyama, F.Nakamura and T.Fujita, Physica C, 185-189, 587-588 (1991).
38. J. Martín Beltrán Alvarez. Síntesis y caracterización de óxidos ABO_4 y tipo perovskita ABO_3 . Tesis para obtener el título de Ing. Químico Metalúrgico. (en proceso).
39. David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71 st. edition. 1990-1991, CRC PRESS. pp.4-62, 4-72.
40. K. Kishio, K. Kitazawa, N. Sugii, S. Kanbe, K. Fueki, H.Takagi

- and S. Tanaka. Chem. Lett. 635-638 (1987).
41. N. Mott. "Metal-Insulator transitions". Physics Today. November 1978.
 42. N. Mott. High temperature superconductivity; the spin polaron theory. Contemporary Physics. 31(6) 373-385. (1990).
 43. N.F. Mott and E.A. Davis. Electronic Processes in non-crystalline materials. Clarendon Press. Oxford 1979.
 44. P.A. Cox. The Electronics Structure and Chemistry of Solid. Oxford University Press. 1987.
 45. B. Ellman, H.M. Jaeger, D.P. Katz, T.F. Rosenbaum, A.S. Cooper and G.P. Espinosa. Phys. Rev. B. 39 (13) 9012-9016. (1989).
 46. E. Chavira M. "Estudio Substitucional en Superconductores del tipo Bi-Sr-Ca-Cu-O". Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Química Inorgánica) (1991).
 47. P.M. Grant, S.S. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, M.L. Ramirez, J.E. Vázquez, G. Llm, and D. Jacowitz, PRL, 58, 23, 2482-2485 (1987).
 48. D. Veknin, S.K. Sinha, D.E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsom, C.R. Safinya, and H.E. King Jr, PRL 58, 26, 2802-2805 (1987).
 49. D.C. Johnston, J.P. Stokes, D.P. Goshorn, and J.T. Lewandowki, PRB, 36, 7, 4007-4010 (1987).
 50. Z. Fisk, S-W. Cheong, and D.C. Johnston. MRS Bulletin / January, 33-36, (1989).
 51. J. Baille, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, O. Laborde, C. Michel, P. Lejay, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J.L. Tholence and R. Tournier. Physica. 146B, 307-311, (1987).
 52. T. Freltoft, J.E. Fischer, G. Shirane, D.E. Moncton, S.K. Sinha, D. Vaknin, J.P. Remeika, A.S. Cooper and D. Harshman. Phys. Rev. B. 36 (1), 826-828, (1987).
 53. J.M. Tarascón and B.G. Bagley. MRS Bulletin. January (1989).

54. H. Takagi, R.J. Cava, M. Marezio, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr, P. Bordet and D.E. Cox. Submitted to PRL, Dec. (1991).
55. H. Takagi, H.L. Kao, R.J. Cava and B. Batlogg. Bulletin of the American Physical Society. Program of the 1992 March Meeting: 37(1). F132. March (1992).
56. N.P. Hong, J.M. Tarascon, L.H. Green, et al. Phys. Rev. B. 35 (16), 8807-8810. (1987).
57. J.D. Jorgensen et al. Phys. Rev. B. 38, 1337 (1988).
58. J.D. Jorgensen, et al. editors. B. Dobrowski, D. G. Hinks, J.D. Jorgensen and D.R. Richards. "Compositions of superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: a superconductor doped by excess oxygen defects". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 156, p.p. 62, MRS, (1978)
59. S.K. Sinka, MRS Bulletin / June, 24-27, (1988).
60. A. Malozemoff, MRS Bulletin. June (1990).
61. M.F. Hundley, R.S. Kwok, S.W. Cheong, J.D. Thompson and Z. Fisk. Physica C, 172, 455-464, (1991).
62. R.D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751-753, (1976).

APÉNDICE

En las figuras 17 y 21 se observa que el intervalo de composiciones de estroncio donde se obtuvieron los mayores valores de temperatura crítica, coincide con el intervalo en el que se obtuvieron los más altos valores de fracción superconductor, respecto al diamagnetismo ideal.

Al hacer un análisis de la resistividad eléctrica en el estado normal, como función de la temperatura, se encontró que el intervalo anteriormente citado [0.15-0.18] es también la zona de aparente linealidad de $\rho(T)$, como puede observarse en las figuras 1 A. Además, en las mismas figuras, se puede apreciar que conforme nos alejamos de dicho intervalo, para mayores y menores composiciones de estroncio, las "líneas" se empiezan a curvar. De esta observación surgió la idea de ajustar los datos de $\rho(T)$ en el estado normal (38 - 300 K).

Los datos de resistividad eléctrica como función de la temperatura fueron ajustados mediante el programa de cálculo estadístico Statgraphics (Statistical Graphics System, versión 2.0). Los polinomios resultantes del ajuste se presentaron en la Tabla IV, y una comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos del ajuste se encuentran en la figura 18.

Para discernir entre los ajustes y encontrar los que mejor dieran cuenta de los resultados experimentales, se utilizaron criterios estadísticos como el coeficiente de determinación y la prueba de Durbin-Watson, para los análisis de regresión^(A1, A2).

Dado el extraño comportamiento de $\rho(T)$ para $x = 0$ se realizaron los ajustes para un semiconductor activado y para un aislante de Mott de acuerdo a los trabajos de Ellman *et al.*⁽⁴⁵⁾ y Hundley *et al.*⁽⁶¹⁾. Los resultados encontrados y la discusión de ellos se presentaron en el Capítulo 3.

Los ajustes solamente se hicieron entre $x = 0$ y $x = 0.30$, por los resultados presentados por Cava *et al.* (5,55) acerca del límite de solubilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A 1. Statgraphics Version 2.0. User's Guide Addendum. Maryland (1985/86). (1985/86).
- A 2. J. H. Zar. Biostatistical Analysis. Prentice-Hall, INC. 1974.

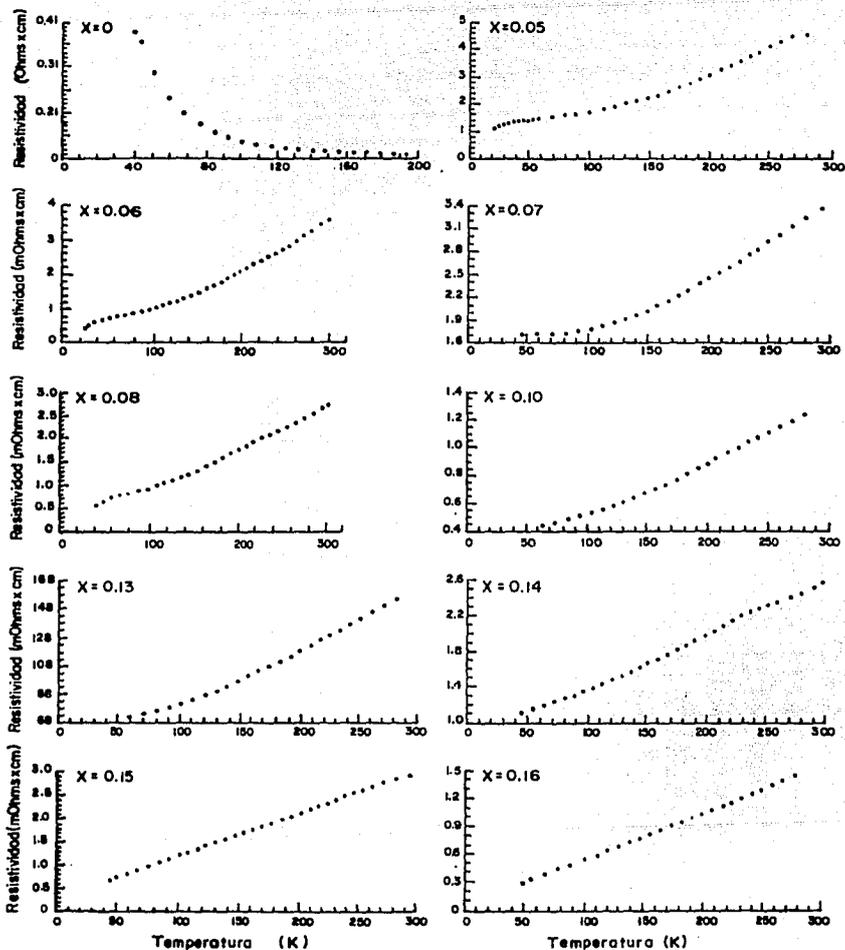


Fig. A 1. Gráficas de resistividad eléctrica contra temperatura entre 38 y 300 K, para x entre 0 y 0.16.

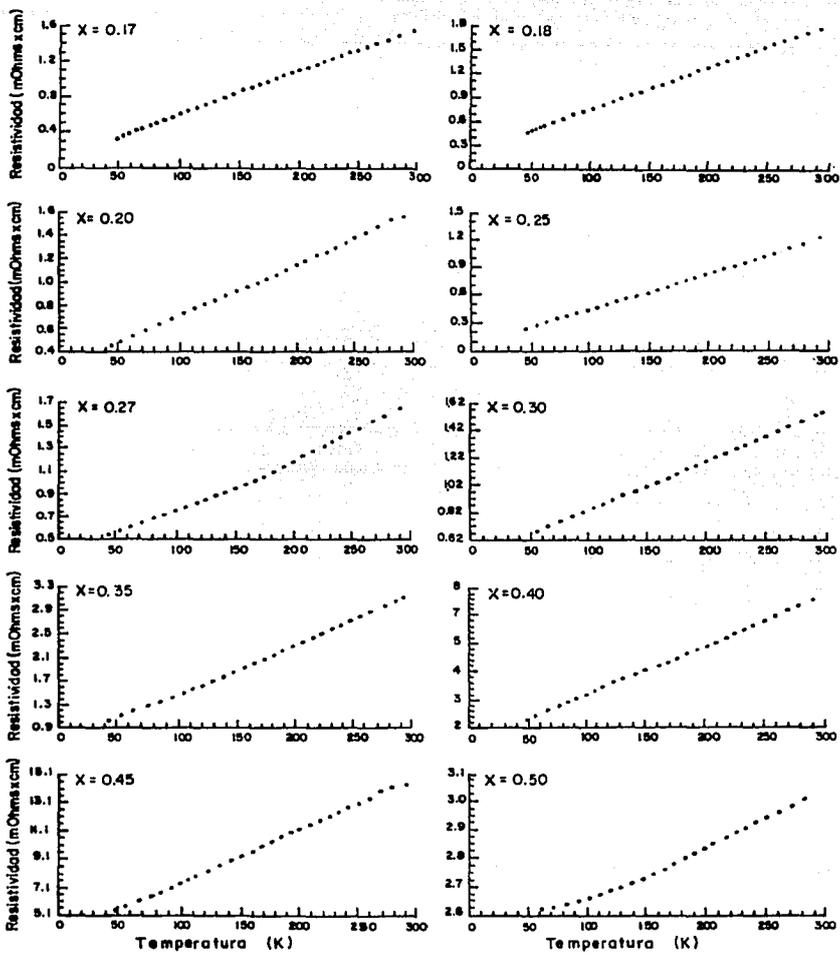


Fig. A 1. Gráficas de resistividad eléctrica contra temperatura entre 38 y 300 K, para x entre 0.17 y 0.50.