

Phase Behavior of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ due to the Oxygen Content

Jesús E. Diosa
Universidad del Valle

Diego Peña Lara
Universidad del Valle

Rubén A. Vargas
Universidad del Valle

Received: April 27, 2015

Accepted: July 30, 2015

Pag. 65-69

Abstract

In-situ resistivity $\rho(T)$ measurements have been used in air ambient to study the phase behavior above room temperature of the $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ system, in samples thermally treated in order to obtain oxygenated and deoxygenated samples. Our results in oxygenated samples have shown an anomaly at around 600 K corresponding to the orthorhombic to tetragonal structural phase transition. However, this anomaly was observed with higher intensity in the first heating sweep in deoxygenated samples, which we have attributed to the fast oxygen in-diffusion into the sample at around this temperature.

Keywords: $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, resistivity.

Comportamiento de fases del $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ debido al contenido de oxígeno

Resumen

Usando medidas *in situ* de resistividad eléctrica $\rho(T)$ en ambiente de aire, hemos estudiado el comportamiento de fases por encima de la temperatura ambiente del sistema $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, en muestras tratadas térmicamente para obtener muestras con y sin deficiencia de oxígeno. Nuestros resultados en muestras sin deficiencia de oxígeno exhiben una anomalía en $\rho(T)$ alrededor de 600 K correspondiente a la transición de fase estructural de ortorrómbica a tetragonal. Sin embargo, esta anomalía se observó con bastante intensidad en el primer barrido de calentamiento en muestras con mínimo contenido de oxígeno, lo cual atribuimos a la rápida difusión de oxígeno hacia el volumen de la muestra alrededor de esta temperatura.

Palabras clave: $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, resistivity.

1 Introducción

La superconductividad en los cupratos tales como el La_2CuO_4 se logra al variar ligeramente sus composiciones atómicas. Así por ejemplo, portadores de carga tipo hueco pueden ser creados en los planos de Cu-O del compuesto La_2CuO_4 con la introducción de oxígenos intersticiales O^{2-} en las capas intercaladas para formar $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [1] o con la sustitución de estroncio (+2) por lantano (+3), de tal forma que lo que era inicialmente antiferromagnético y aislante (o semiconductor) se transforma en metálico [2, 3] y superconductor. La característica estructural de estos cupratos son unos arreglos planares de cobre y oxígeno en una coordinación CuO_2 [4].

También, con el La_2CuO_4 se pueden preparar un tipo de materiales en forma de compositas, tales como $[\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4]_{1-x}[\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3]_x$ donde el compuesto $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ es un óxido ($T_C=38$ K) y el compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ es una manganita ferromagnética ($T_{\text{Curie}}=369$ K) [5,6], donde es posible el estudio de la coexistencia de sus fases superconductor (SC) y ferromagnética (F). Trabajos previos en heteroestructuras de este tipo de compuestos han mostrado comportamientos magnéticos anisotrópicos si las capas son epitaxiales, efecto Meissner paramagnético si existe cierto grado de granularidad en las interfaces, magnetorresistencia positiva y negativa en los rangos de transición superconductor y ferromagnética respectivamente [7-9].

Para el $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ha sido reportado por arriba de la temperatura ambiente la transición estructural ortorrómbica a tetragonal [10,11]. En este trabajo reportamos el estudio que hemos realizado del comportamiento de esta fase (ortorrómbica a tetragonal) usando la técnica de van der Pauw, medida de la resistividad por el método de 4 puntas en muestras con y sin deficiencia de oxígeno.

2 Métodos experimentales

Muestras policristalinas de La_2CuO_4 fueron sintetizadas usando el método de reacción de estado sólido [12] a partir de los óxidos La_2O_3 , y CuO (Aldrich 99.9%) los cuales fueron mezclados y sintetizados a 1223 K. Se usaron luego enfriamientos rápidos en nitrógeno líquido y lentos en atmósfera de oxígeno para obtener muestras con y sin deficiencia de oxígeno.

La resistividad de todas las muestras fue medida en aire usando el método de cuatro puntas de van der Pauw [13] y siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [14].

3 Resultados y discusión

La figura 1 muestra la resistividad *versus* temperatura para una muestra de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ templada a 1213 K y luego enfriada lentamente en aire. Estos resultados muestran claramente la presencia de una anomalía para barridos de calentamiento y enfriamiento alrededor de 600 K que nosotros atribuimos a la transición ortorrómbica a tetragonal, la cual ya ha sido reportada previamente por otras técnicas [10,11], y a la rápida difusión de oxígeno hacia fuera de la muestra lo que hace aumentar su resistividad.

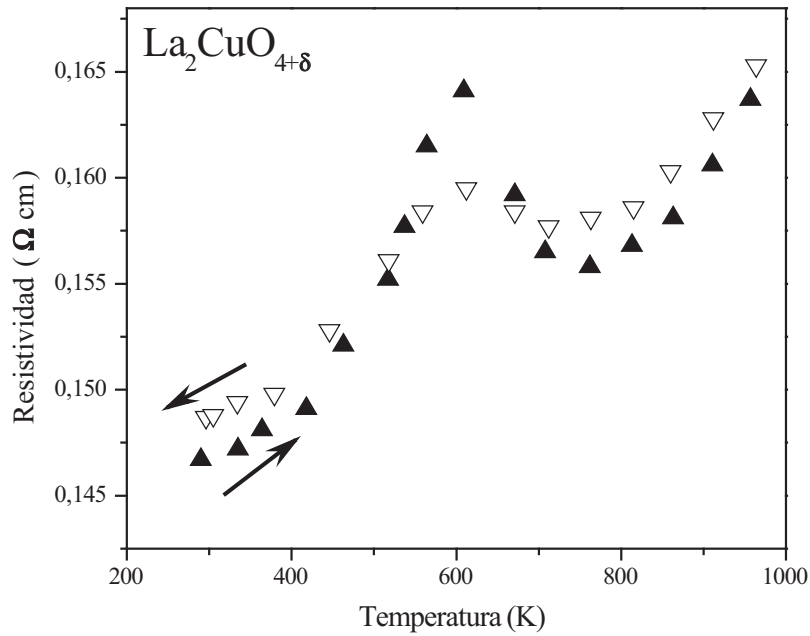


Figura 1. Resistividad vs temperatura en aire para una muestra de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ con baja deficiencia de oxígeno.

La correlación de δ con ρ resulta de los portadores de carga (huecos) con el incremento del contenido de oxígeno. Sin embargo, $\rho(T)$ es también afectada por el cambio de simetría cristalina que ocurre alrededor de 600 K y es el causante de la pendiente negativa de $\rho(T)$ entre aproximadamente 600 K y 700 K.

La figura 2 muestra la resistividad *versus* temperatura para una muestra de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ templada a 1213 K y luego enfriada rápidamente en nitrógeno líquido.

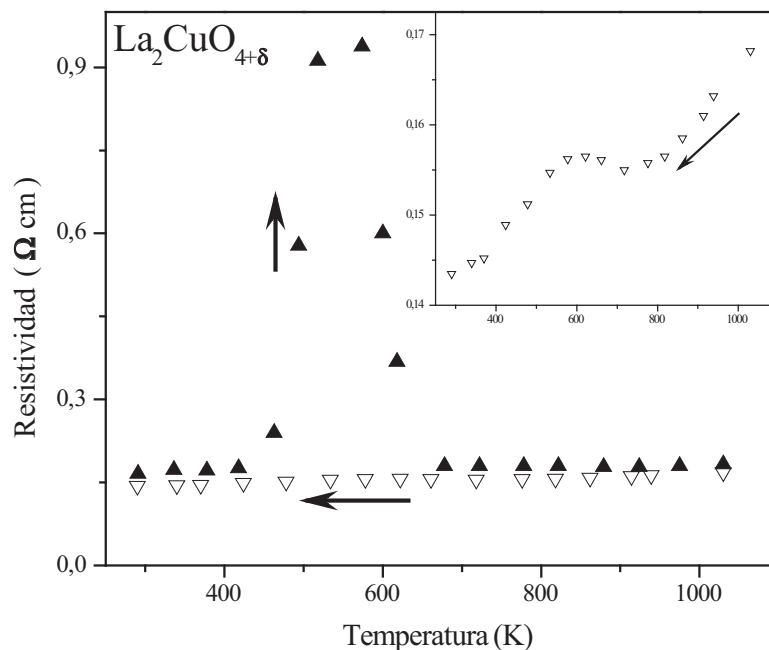


Figura 2. Resistividad vs temperatura en aire para una muestra de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ con deficiencia de oxígeno. El recuadro corresponde a una ampliación de la escala en el barrido de enfriamiento.

Nuevamente podemos observar la anomalía que mostraron las muestras con baja deficiencia de oxígeno (transición ortorrómbica-tetragonal) (ver figura 1) con la diferencia de que la anomalía observada en el primer barrido de calentamiento es mucho mayor debido a la deficiencia de oxígeno en la muestra. Al iniciarse la anomalía, se observa un mayor incremento en la resistividad debido a la falta de oxígeno dando lugar a un mayor desorden en los defectos de oxígeno, los cuales reducen la movilidad de los portadores de carga. La ocurrencia del máximo marca el inicio del dominio de incremento en los portadores de carga (decreciendo así la resistividad) como un resultado de la absorción de oxígeno por parte de la muestra, similar a las otras muestras estudiadas basadas en el CuO [14].

4 Conclusiones

Medidas de resistividad en muestras de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, sin deficiencia de oxígeno muestran claramente una pequeña anomalía alrededor de 600 K en barridos de calentamiento y enfriamiento, la cual corresponde a la transición de fase estructural de ortorrómbica a tetragonal. También allí se presenta intercambio de oxígeno con el ambiente.

Las muestras con deficiencia de oxígeno muestran en el primer barrido de calentamiento una gran anomalía alrededor de 600 K, lo que indica que es mayor el intercambio de oxígeno con el ambiente. La anomalía se repite en los siguientes barridos de enfriamiento y calentamiento reduciendo su tamaño al de muestras sin deficiencia de oxígeno.

Referencias bibliográficas

- [1] Jorgensen, J. D., Dabrowski, B., Shiyou Pei, D. G., Hinks, L., Soderholm, B., Morosin, J. E., Schirber, E. L., Venturini, and D. S., Ginley, (1988). *Phys Rev. B*; 38: 11337.
Jorgensen, J. D., Dabrowski, B., Shiyou Pei, D. R. Richards, and D. G. Hinks *Phys.*, (1989). *Rev. B*; 40: 2187.
- [2] Takagi, H., Uchida, S. and Tokura, Y., (1988). *Phys Rev. Lett.* 62: 1197.
- [3] Torrance, J. B., Tokura, Y., Nazzal, A., Bezinge, I. A. Huang, T. C. and Parkin, S. S. P., (1988). *Phys Rev. Lett.* 61: 1127.
- [4] Robert L. Fuller, K. V. Ramanujachary, and Martha Greenblatt, (1992). *Phys Rev. B* 46: 1166.
- [5] Paredes, O., Baca, E., Fuchs, D., Morán, O., (2010). *Physica C.* 470: 1911.
- [6] Paredes, O. Morán, O., and Baca, E. (2013). *JAP.* 113: 043916.
- [7] Przysshupski, P., Komissarov, I., Paszkowicz, W., Dluzewski, P., Minikayev, R., and Sawicki, M., (2004). *Phys. Rev. B* 69: 134428.
- [8] Morán, O., Pérez, F., Saldarriaga, W., Gross, K., and Baca, E. (2008). *J. Appl. Phys.* 103: 07F724.
- [9] Morán, O., Baca, E., and Pérez, F. (2008). *Microelectronics Journal* 39: 556.

- [10] Cho, J. H., Chou, F. C., and Johnston, D. C. (1993). *Phys. Rev. Lett.* 70: 222.
- [11] Sailor, J., Takas, L., Hohenemser, C., Budnick, J. I., and Chamberland, B. (1989). *Phys. Rev. B* 40: 6854.
- [12] Ji Chunlin, Cui Chuanmeng, Quian Cuenfu, Bian Weiming, Fan Zhango, and Xue Quian, (1989). *Sol. Stat. Commun.* 65: 859; Arthur W. Sleight, (1991). *Phys. Today* 44: 24.
- [13] Van der Pauw, L. (1958/59). *Philips Techn. Rev.* 20: 220.
- [14] Diosa, J. E., Vargas, R. A., and Mellander, B. E. (1997). *J. Phys.: Cond. Matt.* 9: 4621.

Dirección de los autores

Jesús E. Diosa

Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia
jesus.diosa@correounivalle.edu.co

Diego Peña Lara

Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia
diego.pena@correounivalle.edu.co

Rubén A. Vargas

Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia
ruben.vargas@correounivalle.edu.co