



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Síntesis, propiedades estructurales, magnéticas y de
transporte eléctrico de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

CARLOS COSIO CASTAÑEDA



TUTOR: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO AÑO: 2006



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 esta 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.

MI AGRADECIMIENTO:

Al CONACYT y DGEP por el apoyo económico recibido.

Al proyecto PAPIIT IN112005.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por toda la paciencia y enseñanza en la difícil tarea que implica la difracción de rayos X para polvos.

Al Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy por su ayuda e instrucción en el mundo del estado sólido computacional.

Al Dr. Roberto Escudero Derat por enseñarme, explicarme y ayudarme a medir y entender las tan maravillosas propiedades magnéticas.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por toda la educación otorgada y por ilustrarme en la química y física del excitante mundo del estado sólido.

Al jurado de esta tesis por las correcciones y comentarios que indudablemente mejoraron este trabajo.

Con todo el respeto a mis invaluableles colegas, hermanos e iniciadores del glorioso departamento de estado sólido Oliver (El prieto), Héctor (El Artista), César (El Gordis), Alfredo (El Inge), Edgar (El Smog), Erick (El Vainilla) por las incansables sesiones de trabajo virtual, los tiempos de meditación y esos grandiosos torneos de batallas sin fin.

A mis hermanitos de camaradería que han facilitado el arduo y exhaustivo trabajo de investigación Melisa, Paola, Adriana, Shanti y Francisco.

Y a todos aquellos que de forma alterna se han involucrado en mí andar por este camino.

A MIS PADRES SIN LOS CUALES SERÍA REALMENTE IMPOSIBLE LOGRAR ESTO

A MI NIÑA AZUCENA RAMÍREZ PALMA POR LOS HERMOSOS SUEÑOS

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1- Introducción..... | 1 |
| CAPÍTULO 2- Antecedentes | |
| Consideraciones generales..... | 3 |
| Rutenatos | |
| Características estructurales..... | 7 |
| Superconductividad y magnetismo..... | 10 |
| Iridiatos | |
| Características estructurales..... | 13 |
| Propiedades eléctricas y magnéticas..... | 15 |
| Aspectos de síntesis..... | 18 |
| CAPÍTULO 3- Diseño experimental | |
| Síntesis | |
| Síntesis de óxido de iridio..... | 20 |
| Síntesis mediante óxido de iridio..... | 20 |
| Síntesis mediante iridio metálico..... | 21 |
| Caracterización estructural..... | 21 |
| Propiedades de transporte..... | 22 |
| Propiedades magnéticas..... | 24 |

CAPÍTULO 4- Resultados y discusión

Caracterización estructural

| | |
|--|----|
| Síntesis de óxido de iridio..... | 26 |
| Síntesis mediante óxido de iridio..... | 27 |
| Síntesis mediante iridio metálico..... | 32 |
| Análisis teórico..... | 46 |

| | |
|--------------------------------|----|
| Propiedades de transporte..... | 50 |
|--------------------------------|----|

| | |
|-------------------------|----|
| Medidas magnéticas..... | 55 |
|-------------------------|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| CAPÍTULO 5- Conclusiones..... | 67 |
|-------------------------------|----|

| | |
|------------------------------|----|
| CAPÍTULO 6- Referencias..... | 71 |
|------------------------------|----|

INTRODUCCIÓN

El hallazgo de la superconductividad, y más aún, el de los superconductores de alta temperatura de transición en óxidos de cobre, junto con el fenómeno de magnetorresistencia colosal en las manganitas, por mencionar sólo dos fenómenos físicos atractivos en aplicación tecnológica, han propiciado una investigación muy intensa dirigida a la búsqueda de materiales que sirvan para nuevos diseños electrónicos asociados con óxidos de los metales de transición. Por ejemplo, la existencia de dispositivos que ya utilizan las propiedades de los óxidos superconductores y la espintrónica, constituyen parte del gran interés que actualmente existe en profundizar rápidamente en la comprensión de los fenómenos de la química y física del estado sólido.

En esta línea, la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales superconductores ha propiciado el hallazgo de sistemas novedosos, en su mayoría materiales cerámicos, en los que observamos, además del fenómeno superconductor, la presencia de otras propiedades que solían ser consideradas como antagónicas a la superconductividad misma. De forma particular, se ha encontrado coexistencia de magnetismo con superconductividad en rutenatos, fermiones pesados y fases de Chevrel, por mencionar a los sistemas más representativos.

Otra cuestión interesante se dio cuando se encontró superconductividad en compuestos que presentan estructura tipo perovskita, ó derivadas de ésta, carentes de cobre, que mantenían la bidimensionalidad establecida por los cupratos. Más aún, la aparición de superconductividad en sistemas en los que se anticipa el fenómeno de frustración magnética por geometría en materiales con grupos espaciales ajenos a las perovskitas, como en los cobaltatos y los pirocloros, ha intrigado de manera especial a la comunidad que aborda los mecanismos del transporte electrónico dentro del estado sólido. Ha sido tal el impacto que actualmente se revisan los estudios iniciales sobre sistemas superconductores de óxidos de cobre frente a la posibilidad de frustración magnética.

La aparición de los rutenatos, como se verá con mayor detalle en el capítulo siguiente, generó una gran expectativa por la similitud estructural que presentan dichos compuestos con los cupratos. Sin embargo, las características “exóticas” (a las que en mucho contribuyen la multiplicidad de espín y la simetría de los orbitales) de este sistema requería de un análisis

diferente de aquél propuesto para los HTSC (High Temperature Superconductors) en términos del mecanismo de apareamiento electrónico. Además de que en los rutenatos es observable la competencia entre diferentes tipos de ordenamientos: el orden magnético (ferromagnetismo y antiferromagnetismo), el ordenamiento orbital y el orden superconductor. Empleando aquí un tratamiento en términos de orden topológico, como es posible tratar a las transiciones metal-aislante que están también presentes. Con base en lo anterior, el propósito del trabajo que aquí se presenta es estudiar los posibles estados de valencia mixta adquiridos por iridio en $M_{2-x}M'_x\text{IrO}_4$; M = catión divalente y M' = catión trivalente, poniendo especial atención al hecho de que en varios aspectos este sistema representa un análogo estructural y electrónico con cupratos y rutenatos. Para este tipo de fases $M_{2-x}M'_x\text{IrO}_4$, pese a que han sido estudiadas con M' como catión divalente, no existen reportes que indiquen el comportamiento cuando se dopa con cationes trivalentes; debiéndose también mencionar que las interacciones magnéticas son altamente interesantes.

Una de las hipótesis de partida de este trabajo es que al sustituir estroncio con lantano en Sr_2IrO_4 se debe percibir, primero, un comportamiento con mayor carácter semiconductor que aquel presentado en la fase Sr_2IrO_4 ; y segundo, observar diferencias en los acoplamientos magnéticos como razón del cambio en el estado de oxidación del iridio.

Específicamente, nuestros objetivos son:

- 1- Sintetizar composiciones de la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, atendiendo de manera especial las propiedades estructurales en relación con aquellas mostradas por los sistemas tipo K_2NiF_4 . Buscando establecer también el consoluto superior de este sistema.
- 2- Caracterizar la estructura cristalina con el análisis de difractogramas de rayos X y realizar un estudio completo mediante la técnica computacional de refinamiento estructural para las fases $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.
- 3- Estudiar el comportamiento eléctrico y magnético en los intervalos de 15 a 300 K y de 2 a 300 K, respectivamente.
- 4- Establecer, de ser posible, alguna relación entre el estado de oxidación del iridio y las propiedades exhibidas por las diferentes fases $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

ANTECEDENTES

CONSIDERACIONES GENERALES

Estudiar las propiedades físicas en sistemas puros, aleaciones o materiales complejos a bajas temperaturas ha sido parte fundamental del trabajo de grandes físicos desde los primeros años del siglo XX. Sin embargo, las condiciones experimentales para obtener bajas temperaturas estaban limitadas al punto de ebullición del hidrógeno ($\sim 20 \text{ K}$ ^a); siendo hasta 1908 cuando surge la posibilidad de tener una temperatura inferior a la del hidrógeno, haciéndose tangible dicho enfriamiento gracias a que el holandés Heike Kamerlingh Onnes consiguió licuar helio a 4.2 K .

Uno de los hallazgos más sorprendentes en los inicios del siglo pasado fue visto por primera vez por Gilles Holst (estudiante de Heike Kamerlingh Onnes), cuando analizaba el comportamiento eléctrico del mercurio en función de la temperatura, observando que la resistividad del mercurio disminuía abruptamente cuando el material es enfriado a 4.2 K ^[1].

La presencia de este fenómeno en el mercurio, caracterizado en un inicio por una conducción perfecta, y años después por la presencia de un blindaje a los campos magnéticos aplicado (efecto Meissner), extendió la búsqueda experimental en elementos puros y aleaciones, encontrándose, en el mejor de los casos, una temperatura crítica de transición superconductora, T_c ^b, superior a la del mercurio pero nunca lo suficientemente alta para observarse a temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido; de hecho, antes de 1986 sólo fue posible obtener una T_c de 23.2 K en la aleación Nb_3Ge ^[1].

Los aciertos experimentales, en términos de la conducción perfecta y el blindaje magnético, así como el valor de temperatura en la cual ocurre la transición superconductora se presentaron con algunos sobresaltos importantes hasta 1986. A los avances experimentales correspondieron desarrollos teóricos, en un primer momento fenomenológicos, como el de los hermanos London, basado en el modelo de dos fluidos de Gorter-Casimir; poco después apareció la teoría de Ginzburg-Landau que contribuyó importantemente a la comprensión del fenómeno de la superconductividad. Posteriormente, la formulación teórica de Bardeen,

^a Se adjudica la licuefacción del hidrógeno en 1898, al químico y físico británico Sir James Dewar.

^b Temperatura en la que el material pasa de un estado normal a un estado superconductor.

Cooper y Schrieffer (BCS [2]) a nivel microscópico brindó una buena respuesta a las preguntas establecidas por las observaciones experimentales.

En 1986 el descubrimiento de los cupratos superconductores por Georg Bednorz y Alex Müller dio un nuevo giro a la superconductividad, permitiendo sintetizar materiales con temperaturas críticas cercanas al punto de ebullición del nitrógeno. El cuprato inicial de Bednorz y Müller presentaba una composición basada en La_2CuO_4 con características semiconductoras, sin embargo, al sustituir las posiciones de lantano por cationes divalentes aparece una temperatura de transición superconductor por encima de los 30 K, generándose así los conocidos HTSC (High Temperature Superconductors) [3]. Por ejemplo, en la fase $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, con $x = 0.15$, la temperatura de transición llega a ser de 38 K [4]. Este tipo de compuestos abrió la posibilidad de elaborar materiales con posibles T_C más altas, de hecho, el material con mayor T_C actualmente lo sustenta el cuprato $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$, con $T_C \sim 134$ K a presión ambiente [5].

Con la aparición de los cupratos superconductores fue posible formular la hipótesis de que el elevado valor en la temperatura de transición superconductor se debía a la bidimensionalidad que presentan las entidades cobre-oxígeno sobre el plano ab de la celda cristalina; intercalándose entre estos planos, capas de óxidos representativos, ó bien, de metales de transición interna. Los cupratos, como el La_2CuO_4 , son tetragonales y adquieren una estructura cristalina del tipo K_2NiF_4 –también conocida como estructura T- en donde los planos de CuO , así como los planos de La-O , se encuentran perpendiculares a la dirección c , figura 1 [4].

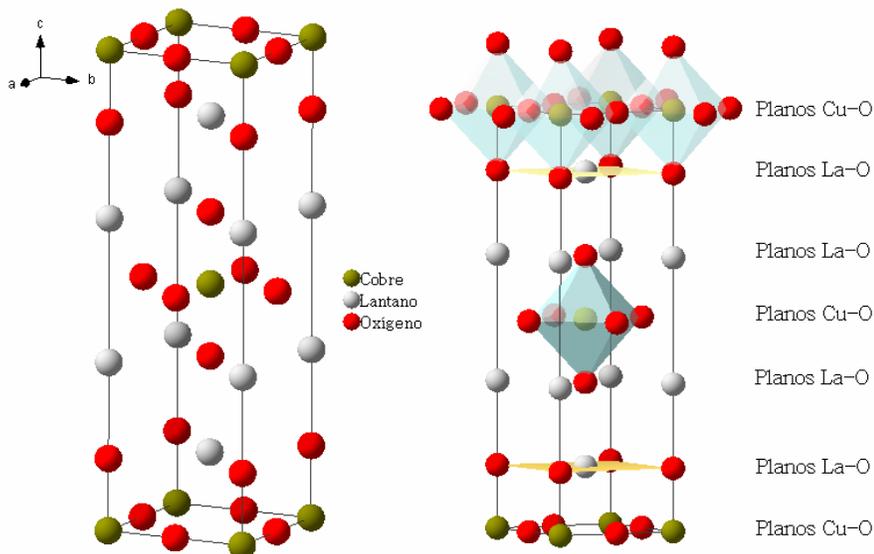


Figura 1. Estructura tipo K_2NiF_4 adoptada por La_2CuO_4 . La celda unitaria con $Z = 2$, grupo espacial 139 ($I4/mmm$) y parámetros de celda unitaria [6], $a = 3.7 \text{ \AA}$, $c = 12.77 \text{ \AA}$, tiene las siguientes posiciones atómicas:
 La (0, 0, 0.36), 4e
 Cu (0, 0, 0), 2a
 O1 (0, 0.5, 0), 4c
 O2 (0, 0, 0.17), 4e.

La formulación de este tipo de cupratos, La_2CuO_4 , sugiere que el cobre se encuentra en estado de oxidación II –la configuración electrónica corresponde con $[\text{Ar}] 3d^9$ – ocasionando una distorsión tipo Jahn-Teller que se refleja en la elongación de los oxígenos axiales dentro de la coordinación octaédrica, estabilizándose los orbitales d_{xz} y d_{yz} en el nivel t_{2g} del cobre, mientras que en el nivel e_g el orbital estabilizado corresponde con d_{z^2} [7]. Los estudios acerca de la estructura electrónica de La_2CuO_4 , considerando el efecto Jahn-Teller activo, y la existencia de un magnetismo por parte del cobre mediante polarización de espín, dan como resultado que el sistema sea aislante y antiferromagnético. Sin embargo, al propiciar una oxidación en el cobre mediante la sustitución de lantano por cationes de calcio, estroncio ó bario, se obtiene un sistema metálico antiferromagnético al que se le atribuye superconductividad, figura 2.

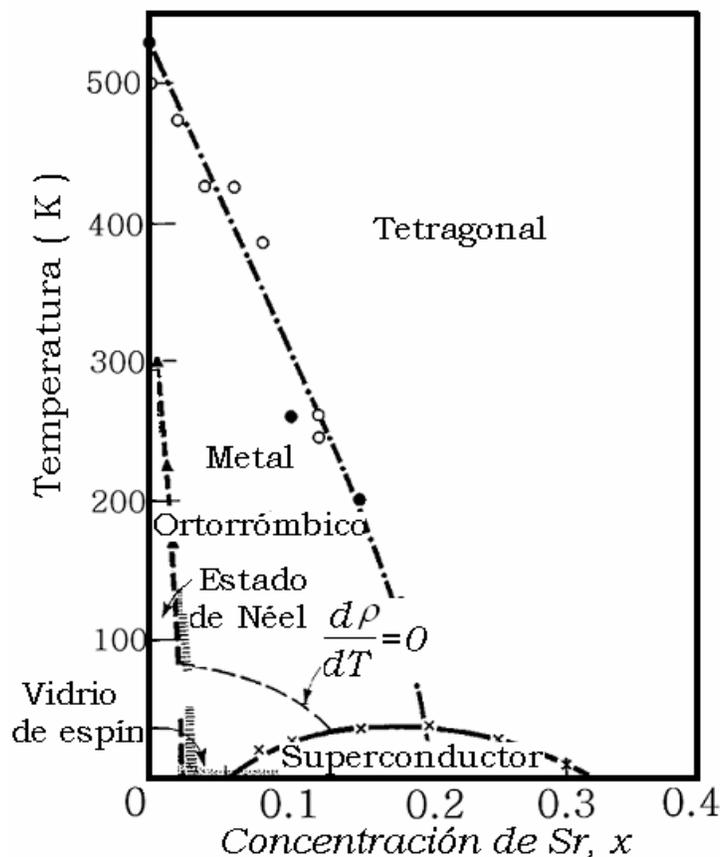


Figura 2. Diagrama de fases para $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [8].

Estructura: Existe una transición de fase que va de tetragonal ($I4/mmm$) a ortorrómbico ($Cmca$) dependiente de la temperatura y la concentración de estroncio.

Propiedades de transporte: $d\rho/dT = 0$ separa las regiones metal- no metal, además al introducir huecos ó sustituir lantano por cationes divalentes aparece superconductividad.

Propiedades magnéticas: en $x = 0.0$ los espines de Cu^{2+} se ordenan antiferromagnéticamente con una temperatura de Néel cercana a los 325 K y arriba de $x = 0.2$ se destruye el orden magnético de largo alcance, persistiendo las correlaciones de orden antiferromagnético a corto alcance.

En este tipo de compuestos, las propiedades eléctricas y magnéticas no sólo pueden excluirse unas a otras sino que, en algunos casos, pueden coexistir y expresarse en el mismo estado; como prueba de esto, la presencia de superconductividad acoplada con fenómenos magnéticos, entiéndase ferromagnetismo o frustración magnética, eran intangibles hasta la aparición de algunos sistemas que salían de la regla, como es el caso del rutenocuprato $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ [9, 10].

Las observaciones experimentales de los nuevos superconductores han motivado en varios sentidos las investigaciones en el campo de la superconductividad, en particular, la búsqueda de otros compuestos carentes de cobre pero con similitud en términos de la bidimensionalidad estructural, dio pie para encontrar una variedad de sistemas que presentan superconductividad acoplada a características de índole magnética; tal es el caso de los cobaltatos de sodio ($\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$) [11], fermiones pesados (ZrZn_2) [12], materiales con estructura tipo pirocloro $(\text{K,Rb,Cs})\text{Os}_2\text{O}_6$ [13] y rutenatos (Sr_2RuO_4) [14], por mencionar algunos de ellos.

En especial, el caso de los rutenatos generó gran especulación debido a la semejanza estructural que presentan con los cupratos superconductores, pensándose que sería posible encontrar también altas temperaturas de transición, así como indicios sobre cómo abarcar el problema del mecanismo mediante el cual se da la superconductividad. Sin embargo, se encontró que las diferencias entre Sr_2RuO_4 y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ son más grandes que las posibles similitudes entre ellos. La superconductividad del rutenato ocurre a bajas temperaturas y el estado normal se representa mediante un líquido de Fermi [15, 16], lo que contrasta fuertemente con el estado descrito en los cupratos; por otro lado, se encontró que la temperatura de transición en el caso del rutenato es muy sensible a la presencia de impurezas y que el mecanismo asociado a esta superconductividad tiene que ver con la simetría del apareamiento entre los orbitales en la superficie de Fermi (orbitales separados en dos regiones: la derivada de los $4d_{xz}$ y $4d_{yz}$, y la proveniente del orbital $4d_{xy}$) y no a la existencia de fluctuaciones magnéticas como las asociadas a los cupratos, teniéndose a los pares de Cooper con un momento de espín total, S , igual a uno en rutenatos. La base para sugerir que estos pares electrónicos tienen $S = 1$ es debido a la presencia del ferromagnetismo [17].

RUTENATOS

El Sr_2RuO_4 adquiere un arreglo estructural tipo K_2NiF_4 , y presenta una temperatura de transición superconductor a 1.35 K además de un ordenamiento ferromagnético a 110 K.

I- Características estructurales.

La estructura cristalina de Sr_2RuO_4 es análoga a la de La_2CuO_4 , con la variación de que en los vértices de la celda unitaria se encuentra rutenio y en las posiciones correspondientes a lantano dentro del cuprato hallamos estroncio, figura 3.

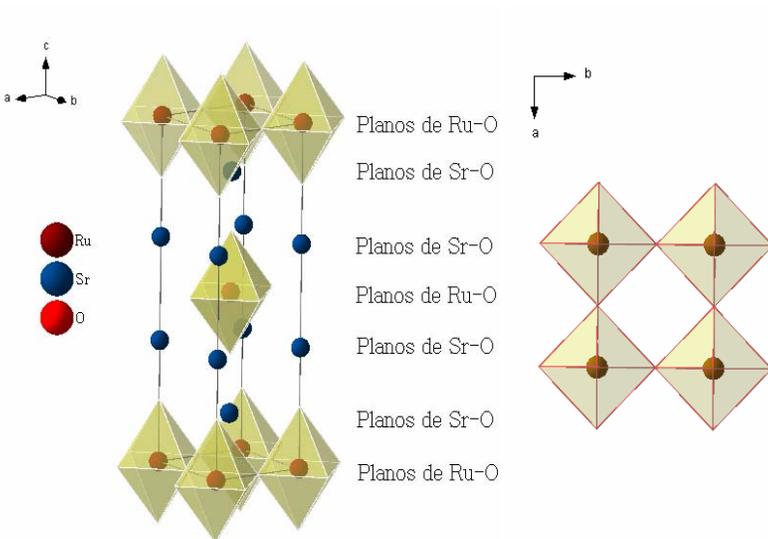


Figura 3 [18, 19].

Celda unitaria del sistema Sr_2RuO_4 ,
 $a = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 12.73 \text{ \AA}$, con
 posiciones:

Sr (0, 0, 0.35), 4e

Ru (0, 0, 0), 2a

O1 (0, 0.5, 0), 4c

O2 (0, 0, 0.16), 4e.

La imagen de la izquierda representa la celda unitaria, mientras que en la parte derecha tenemos una proyección en plano 001; observe que los octaedros están unidos por sus vértices.

Mediante un análisis generalizado en torno a los rutenatos y su posible integración en una sucesión progresiva que describa las fases existentes para los sistemas Sr-Ru-O, se encontró que este tipo de compuestos pertenecen a la serie Ruddlesdon-Popper, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ [20]. En la serie Ruddlesdon-Popper, cuando $n = 1$ aparece el rutenato de composición Sr_2RuO_4 , si $n = 2$ entonces el compuesto será $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, que posee una estructura tetragonal con grupo espacial 139 (I4/mmm) sin ser del tipo K_2NiF_4 , pero si ahora $n = \infty$ tendremos una estructura cúbica tipo perovskita con composición SrRuO_3 , figura 4.

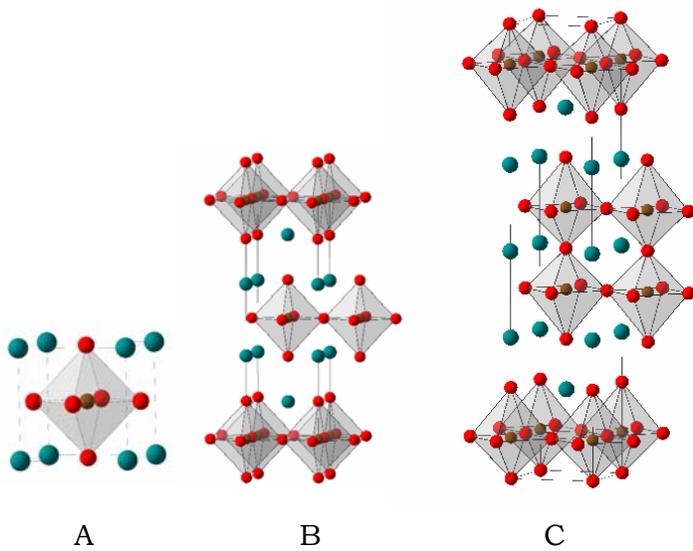


Figura 4.

Esquematzación de la serie de Ruddlesdon-Popper para $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$.

- A) Fase correspondiente a la perovskita $SrRuO_3$, en donde $n = \infty$.
- B) Fase tipo K_2NiF_4 , Sr_2RuO_4 , asociada con $n = 1$.
- C) Fase tetragonal, $Sr_3Ru_2O_7$, en donde el valor de $n = 2$.

Algo que resulta interesante mencionar y que ha sido cuestión de amplios estudios, es la formación de las fases $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ con $0.0 \leq x \leq 2$, pues a pesar de que la variación, en términos de composición, es entre cationes divalentes que presentan una diferencia de radios iónicos de 0.18 \AA [21], existe un diagrama de fases rico en transiciones de índole estructural, magnética y de transporte, figura 5. La observación primordial que debe hacerse es que la diferencia en los radios iónicos ocasiona una rotación en los octaedros de rutenio modificándose así las propiedades antes mencionadas.

Particularmente, se observa en el diagrama de fases una transición de un estado superconductor triplete presentado en Sr_2RuO_4 a un aislante antiferromagnético del tipo Mott-Hubbard en Ca_2RuO_4 . Además, para diversos valores de x existen diferentes transiciones; por ejemplo, cuando $x < 0.2$ el material es aislante, mientras que en el intervalo $0.2 < x < 0.5$ los comportamientos son metálicos con un orden antiferromagnético de corto alcance; a $x \approx 0.5$ existe una transición estructural acompañada de fluctuaciones ferromagnéticas en la susceptibilidad de espín y cuando $x \rightarrow 2$ el sistema llega a ser un superconductor tipo triplete [22], Sr_2RuO_4 .

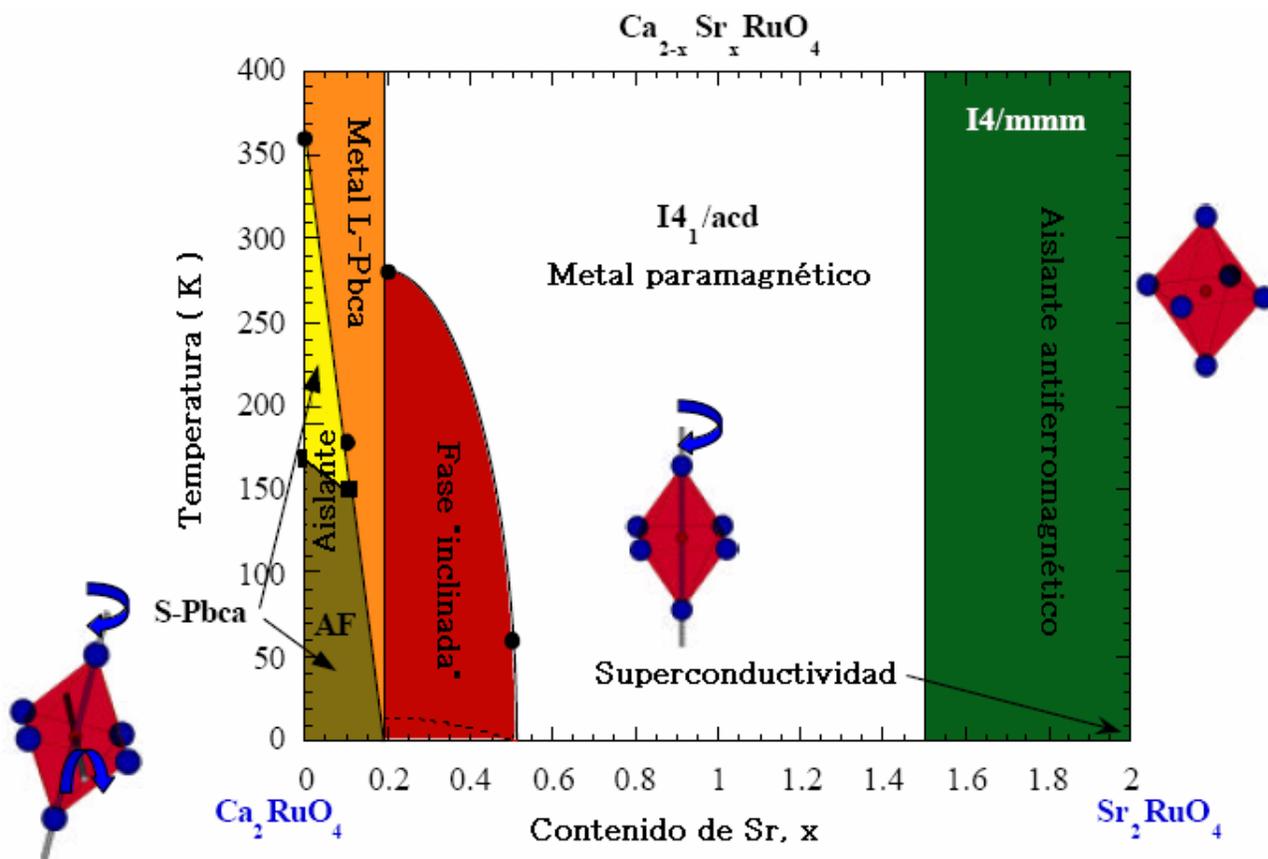


Figura 5. Diagrama de fases para $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$. El comportamiento más interesante es observado para los miembros límite de la serie $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, en donde se exhibe una transición de metal paramagnético a un estado de aislante antiferromagnético; este tipo de transición, que además de estar acompañada de un prominente cambio en la estructura cristalina, es interpretada como una transición metal- aislante del tipo Mott [22].

Estructuralmente, se ha encontrado mediante difracción de neutrones, que el compuesto $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, por debajo de $x = 0.2$, presenta una transición de fase estructural que corresponde con un alargamiento en el parámetro c de la red ortorrómbica, sin romperse la simetría del grupo espacial, denominándose a la celda alargada L-Pbca y a la corta S-Pbca [22, 23], como se muestra en la figura 5.

En contraste con el cuprato antiferromagnético aislante, La_2CuO_4 , que tiene un hueco localizado en el orbital $d_{x^2-y^2}$ en el átomo de cobre, el rutenio en Sr_2RuO_4 tiene cuatro electrones de valencia colocados en el estado t_{2g} [24]. Como se ha mencionado antes, el rutenio se encuentra en un entorno octaédrico de oxígenos orientados en dirección de sus orbitales atómicos d_{zx} , d_{yz} y d_{xy} (orbitales asociados al nivel t_{2g}), generando en la superficie de Fermi bandas de huecos y bandas electrónicas [25, 26]. El resultado de los cálculos muestra que el estado inicial del Sr_2RuO_4 exhibe ordenamientos ferromagnéticos asociados con los planos

rutenio-oxígeno, lo que sugiere alguna relación con la superconductividad, pues la región en la que se muestra el ferromagnetismo está por encima de la T_C .

II- Superconductividad y magnetismo.

Inicialmente, la búsqueda de superconductividad en rutenatos se dio en 1988 por Maeno y Bednorz concentrando su trabajo en compuestos trivalentes $[\text{Kr}] 4d^5$, ($S = 1/2$), buscando similitud en momento de espín con los cupratos (Cu^{2+} , $[\text{Ar}] 3d^9$, $S = 1/2$). Sin embargo, los estudios más importantes para el Sr_2RuO_4 comenzaron con los trabajos de Lichtenberg sobre las propiedades de transporte en monocristales hasta una temperatura de 4.2 K [27]; en 1994 H. Hashimoto (miembro del equipo de trabajo de Fujita y Maeno) encontró una transición en el calor específico cercana a 2 K, y, aunque en sus mediciones de susceptibilidad observaban una clara transición que evidenciaba la existencia de superconductividad, ésta no podía ser concluyente porque en la medición de resistencia los bordes de grano obstaculizaban la observación de una resistencia nula [17].

Pero la superconductividad en este sistema no fue encontrada sino hasta que Maeno y colaboradores, al medir la resistencia eléctrica en el monocristal de Lichtenberg, encontraron un valor de cero en la resistividad; observando también una señal fuertemente diamagnética por debajo de 0.93 K. Definiéndose así que el rutenato de estroncio presentaba superconductividad por debajo de 1 K. Posteriormente, el mismo Maeno reportó que el valor más alto para la transición superconductora en Sr_2RuO_4 es 1.489 K [28], llevándolo a concluir que la T_C depende fuertemente de la concentración de impurezas no magnéticas y de los defectos en la red cristalina, figura 6.

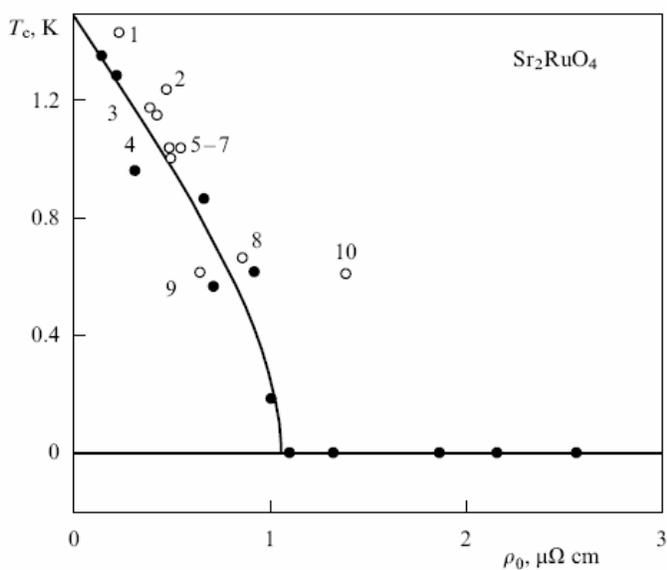


Figura 6. Gráfica de T_C en función de la resistividad, ρ_0 , para Sr_2RuO_4 . Los números corresponden a diferentes muestras y la curva sólida expresa los resultados esperados con base en la teoría de Abrikosov-Gor'kov sobre la ruptura de los pares electrónicos por la presencia de impurezas magnéticas. Los círculos blancos y negros asemejan la concentración de vacancias y de impurezas respectivamente [17].

Después del descubrimiento de la superconductividad en el rutenato de estroncio, M. Rice y M. Sigríst propusieron, con la finalidad de explicar tal fenómeno, una simetría de onda p ($l = 1$) y un apareamiento de simetría triplete de espín basados en la similitud con ^3He y en la relación que guarda el sistema superconductor con el óxido ferromagnético SrRuO_3 [17, 29]. Es necesario aclarar que esta propuesta contrasta con aquella establecida para los cupratos superconductores antiferromagnéticos, en donde se conoce que la simetría del acoplamiento electrónico es tipo singulete [30]. Por otra parte, la manifestación de las fluctuaciones magnéticas en Sr_2RuO_4 era de esperarse, porque experimentalmente se ha observado que las fases provenientes de los sistemas Sr-Ru-O, dentro de la serie Ruddlesdon-Popper, muestran una estrecha relación entre el comportamiento magnético y el número de capas de Ru-O por celda unitaria; por ejemplo, la capa infinita SrRuO_3 es un ferromagneto con una temperatura de Curie, T_{Curie} , aproximadamente de 165 K. Cuando $n = 3$ ($\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$) se tiene una T_{Curie} aproximada a 148 K, y con $n = 2$ ($\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$) existe un ordenamiento magnético a 102 K, mostrando con esto que existe una tendencia en la temperatura de Curie a disminuir conforme decrece el número de capas n . Por lo que al tener $n = 1$ (Sr_2RuO_4), se espera la aparición de fluctuaciones ferromagnéticas que podrían jugar un papel importante en la superconductividad.

En términos magnéticos, no obstante la aparente anisotropía estructural del Sr_2RuO_4 , la susceptibilidad depende débilmente de la dirección del campo externo aplicado, figura 7, teniendo un valor de 0.88×10^{-3} emu/mol y de 0.98×10^{-3} emu/mol cuando el campo magnético es aplicado de forma paralela ó perpendicular al plano RuO_2 , respectivamente [17]. Los valores de la susceptibilidad fueron sustancialmente mejorados mediante una corrección que implica la contribución diamagnética de los electrones internos, optimizándose la observación de la banda d en las entidades RuO_2 .

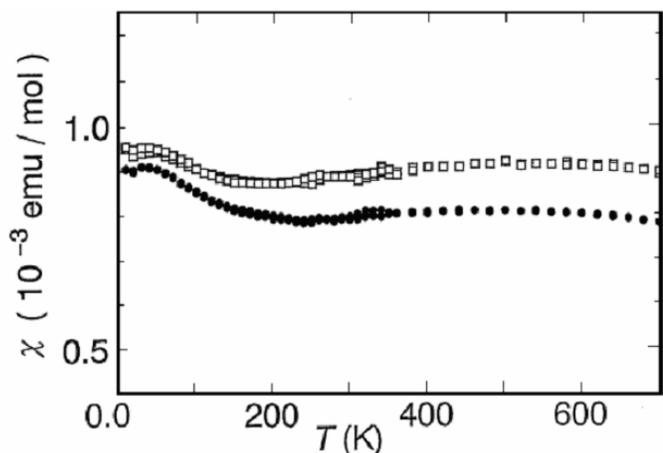


Figura 7. Susceptibilidad magnética de la fase Sr_2RuO_4 al aplicar un campo magnético de 1 T. El gráfico superior (cuadros) indica la susceptibilidad ocasionada por un campo paralelo a la dirección cristalográfica c , mientras que la inferior (círculos) corresponde a la expresión magnética en el plano ab . En estos datos no se realizó corrección alguna relacionada con la contribución diamagnética de los electrones internos (-0.91×10^{-4} emu/mol).

Y aunque en ambas mediciones se observa un débil máximo alrededor de los 500 K, no es posible asociar los valores de la susceptibilidad, así como la pequeña dependencia respecto a la temperatura, con un modelo en dos dimensiones de Heisenberg para $S = 1$, así como con el modelo de Van Vleck, por lo que el comportamiento magnético es probablemente dominado por la susceptibilidad de Pauli [17, 31].

IRIDIATOS

En la búsqueda de fases isoestructurales con cupratos se pensó en elementos de transición tetravalentes que permitieran, bajo coordinación octaédrica, la presencia de un electrón desapareado que condujera a tener un momento total de espín $S = 1/2$. Uno de los elementos estudiados fue iridio en formulación $M_2\text{IrO}_4$, con M siendo un catión alcalinotérreo; con dicha restricción en M, el metal de transición, iridio, adquiere un estado tetravalente de configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^5$ que, en un campo octaédrico de bajo espín, exhibe un momento $S = 1/2$, figura 8.

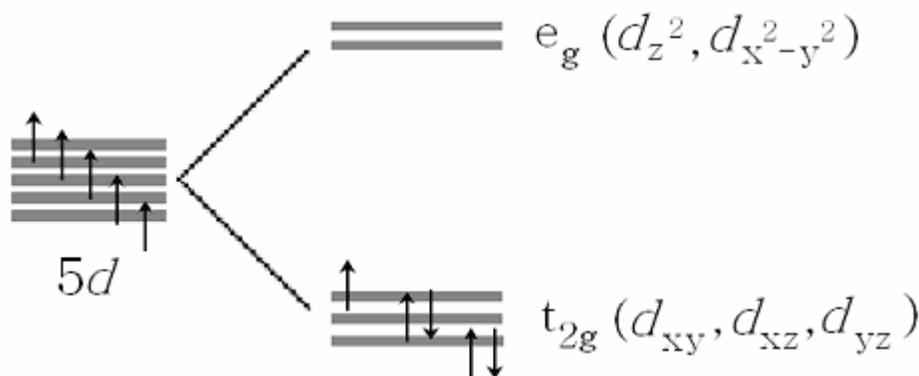


Figura 8. Desdoblamiento de los orbitales 5d del átomo de iridio en un campo octaédrico bajo un arreglo electrónico de bajo espín; $S = 1/2$. La representación de los niveles degenerados a la izquierda es en un campo simétricamente esférico [32].

El estado de bajo espín está justificado bajo los lineamientos establecidos en la teoría de campo cristalino, donde se marca que los metales 5d favorecen este arreglo electrónico en un desdoblamiento de coordinación octaédrica.

I- Características estructurales.

En analogía con la estructura del rutenato Sr_2RuO_4 , se pensó que la distribución espacial que adquiriría el iridiato de estroncio tendría una geometría descrita por el grupo espacial $I4/mmm$, e inicialmente, los estudios realizados por Randall [33] mostraron que en los patrones de difracción existe una ausencia sistemática asociada con una celda centrada en el cuerpo, $h + k + l = 2n$; complementariamente con los análisis de indexación, en donde se obtenían parámetros de red 3.89 Å y 12.92 Å, para a y c respectivamente, se ligó al iridiato de estroncio con una celda del tipo K_2NiF_4 [34] (figura 9A).

Estudios más recientes han mostrado que existe una variación en el grupo espacial del iridiato de estroncio debido a una distorsión ocasionada por el desplazamiento de un oxígeno, generándose así una nueva celda unitaria, figura 9 [35]. Los análisis de difracción de neutrones permitieron observar que la rotación del octaedro de iridio, causado por el desplazamiento de un oxígeno, es de 11° respecto al eje cristalográfico c , ocasiona la reducción de la simetría en Sr_2IrO_4 , pasando del grupo espacial $I4/mmm$ (G. E.: 139) al $I4_1/acd$ (G. E.: 142).

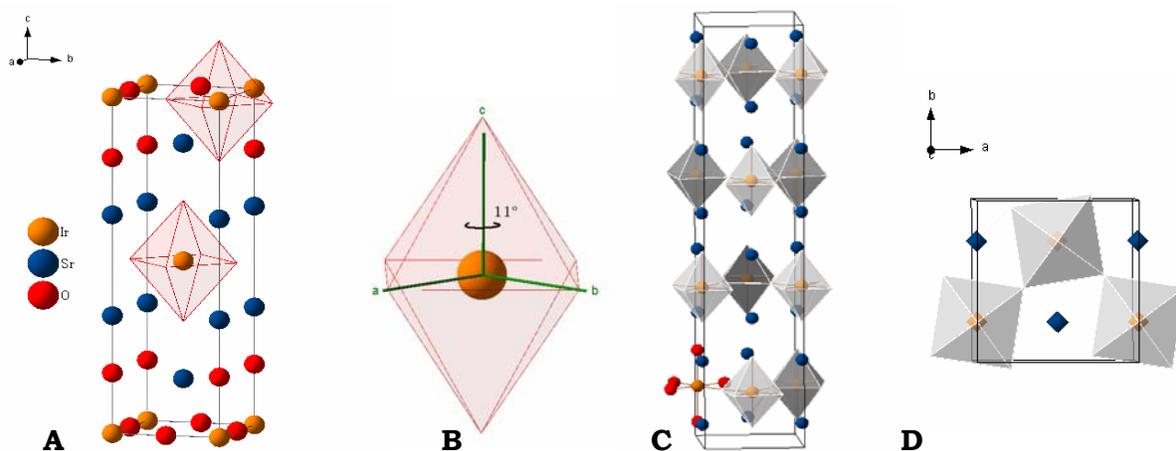


Figura 9. Celdas unitarias para Sr_2IrO_4 . A) Representación de la celda unitaria tipo K_2NiF_4 , G. E.: 139, para Sr_2IrO_4 . B) Rotación de 11° del octaedro de iridio respecto al eje c . C) Celda unitaria del iridiato de estroncio bajo la simetría $I4_1/acd$. D) Desplazamiento de los octaedros en la simetría 142, visto desde el plano 001.

La nueva celda unitaria adquiere dimensiones $\sqrt{2}a$ y $2c$ respecto a los parámetros a y c de aquella tipo K_2NiF_4 , ó en valores numéricos, 5.49 \AA y 25.79 \AA respectivamente. Junto con la reducción de la simetría y el incremento en los parámetros de red, se definieron nuevas posiciones espaciales para los átomos constituyentes de la celda unitaria, siendo ahora las posiciones atómicas Ir $(0, 1/4, 3/8)$, Sr $(0, 1/4, z)$, O1 $(0, 1/4, z)$ y O2 $(x, x + 0.25, 1/8)$. Por otra parte, el factor Z (el número de fórmulas mínimas por celda unitaria) se incrementa a 8 en comparación con el valor de 2 reportado en la celda tipo K_2NiF_4 [35, 36].

Adicionalmente, el análisis de Rietveld realizado sobre los patrones de difracción obtenidos mediante neutrones, mostró una elongación en el octaedro de iridio con respecto a la dirección c -algo similar ocurre en las entidades CuO_6 de los cupratos- haciéndose alusión a una posible distorsión tipo Jahn-Teller, pese a que éste sería interno, siendo las longitudes de enlace iridio-oxígeno en el octaedro de 2.05 \AA en las posiciones axiales y de 1.97 \AA para las ecuatoriales [35, 37].

II- Propiedades eléctricas y magnéticas.

Con la finalidad de abarcar de manera precisa todas las observaciones realizadas en el iridiato de estroncio separaremos los resultados provenientes de muestras policristalinas de aquellos obtenidos a partir de muestras monocristalinas.

En el caso de las muestras policristalinas se reporta un comportamiento eléctrico dominado por una brecha, es decir, el material puede considerarse como aislante o semiconductor dependiendo del ancho de la brecha; no obstante, la presencia de una clara anomalía en los gráficos de resistividad eléctrica alrededor de los 240 K (temperatura en la que ocurre la transición magnética) es posible pensar en la existencia de una variación en la energía de activación de los portadores de carga, y aunque por debajo de 200 K la energía de activación es casi independiente de la temperatura, en la región de 200 K a 240 K la dependencia de la resistividad eléctrica es generalmente expresada como $\rho = \rho_0 \exp(-E_a/k_B T)$, en donde E_a tiene un valor de 0.06 eV [36, 38].

En referencia al comportamiento magnético, las muestras policristalinas presentan un ordenamiento ferromagnético a 240 K equivalente a $0.023 \mu_B/\text{Ir}$. Obsérvese que esto no concuerda con la expectativa de un magnetón de Bohr por átomo de iridio, $S = 1/2$, esperándose un ordenamiento especial entre los momentos magnéticos, figura 10 [35-38].

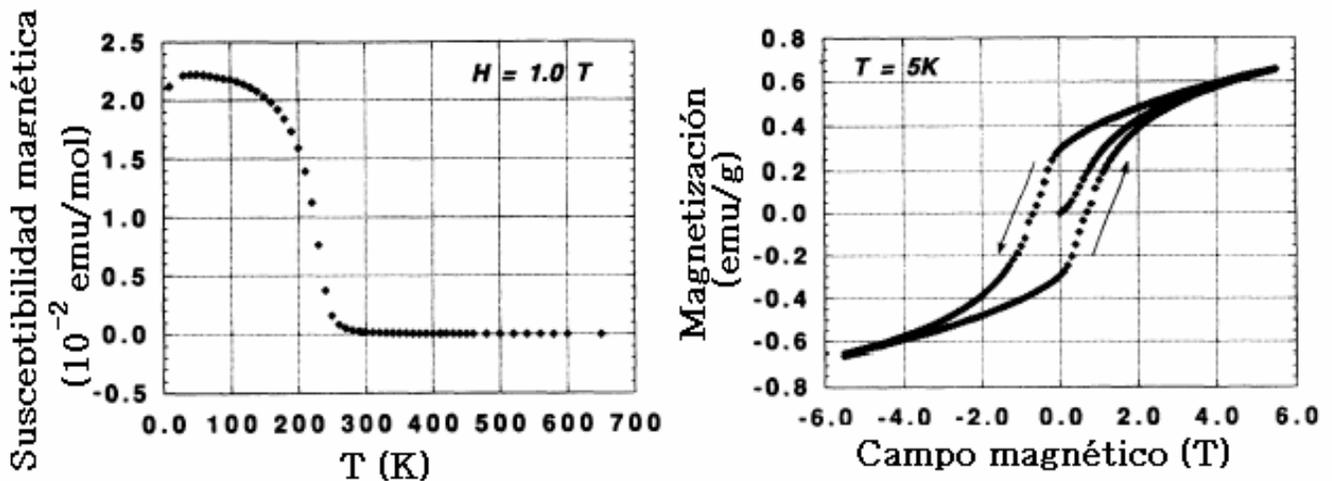


Figura 10. Descripción del comportamiento magnético en Sr_2IrO_4 . (Izquierda) Datos de la susceptibilidad magnética en el intervalo de 5 a 650 K. (Derecha) Curva del ciclo de histéresis a 5 K; ambas mediciones fueron obtenidas de una muestra policristalina de Sr_2IrO_4 [35].

Con el fin de explicar la naturaleza de la transición magnética observada a 240 K, se ha reportado la factibilidad de asociar al momento magnético, atribuido al alineamiento de todos los espines de Ir^{4+} , con fluctuaciones como las mostradas en los cupratos, o bien, a la manifestación de un ordenamiento antiferromagnético de largo alcance en tres dimensiones por parte de los cationes de iridio. Dicha afirmación se basa en las interacciones magnéticas Dzyaloshinsky-Moriya que resultan de la distorsión estructural en los octaedros de iridio, ya que una vez destruido el centro de inversión se abre paso a interacciones de intercambio indirecto. Por otra parte, la disminución de la susceptibilidad magnética por arriba de la temperatura de transición de Néel no es consistente con un comportamiento Curie-Weiss, sugiriendo un débil ferromagnetismo expresado a través del alineamiento de capas ferromagnéticas [35].

Ahora bien, cuando el Sr_2IrO_4 se tiene en monocristal la expresión del comportamiento magnético se conserva, es decir, la medición de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura exhibe una transición de Néel a 240 K, pero existe anisotropía en los valores de la susceptibilidad haciéndose ésta dependiente de la dirección del campo aplicado, figura 11 [39]. Al realizar un tratamiento semejante al Curie-Weiss para las mediciones en las dos direcciones, reluce el hecho de que existen acoplamientos ferromagnéticos, ya que el valor de la constante Curie-Weiss, θ_{CW} , es positiva. La explicación que se da para la disminución del valor en el momento magnético efectivo, gira en torno a una fuerte hibridación entre los iones de iridio y oxígeno, de hecho esta interacción es del tipo indirecta, como la propuesta en el caso del sistema policristalino.

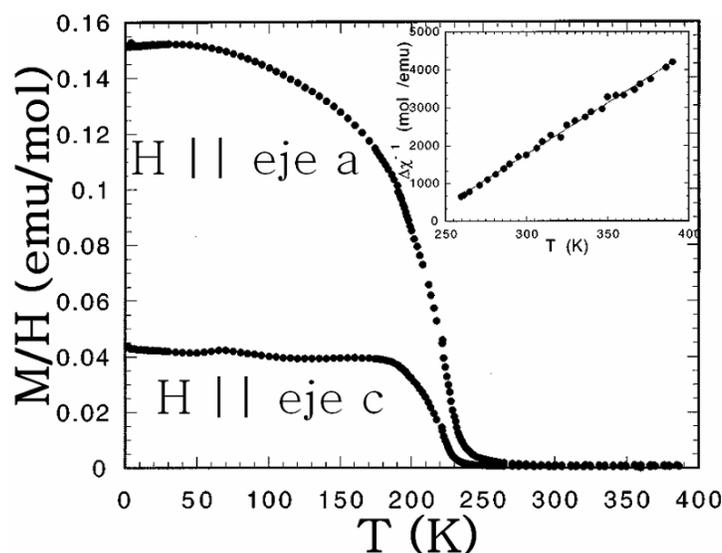


Figura 11. Análisis de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para un monocristal de Sr_2IrO_4 bajo un campo aplicado de 0.5 T; la línea superior es en dirección paralela al eje x , o por simetría al eje y , mientras que la inferior corresponde a la susceptibilidad en la dirección cristalográfica c . La gráfica interior expresa el inverso de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura por encima de la T_N .

En cuanto al comportamiento eléctrico mostrado en el sistema monocristalino, éste no puede considerarse como trivial pues existe una transición de un estado no metálico ($d\rho/dT < 0$), observado en altas temperaturas, a un estado metálico ($d\rho/dT > 0$) en el plano cristalográfico ab cuando se somete el sistema a bajas temperaturas, figura 12. Mediante la determinación de la resistividad en dos direcciones preferenciales es factible contemplar la anisotropía del iridiato de estroncio, dado que de la relación de los cocientes en ambas resistividades, ρ_c / ρ_a , para dos puntos en la gráfica, particularmente a las temperaturas 295 y 2 K, se obtienen valores de 3 y 5.6 respectivamente [39].

El cambio de la resistividad mostrado a bajas temperaturas, cuando se hace un análisis en la dirección a , es posiblemente causado por un cambio gradual en el desorden que domina a altas temperaturas, ocasionándose la deslocalización de un número mayor de electrones. Por otra parte, este compuesto no obedece a la ley de Arrhenius ya que no es posible asociar una energía de activación al comportamiento de la resistividad; ajustándose de mejor forma el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura a lo largo de la dirección a , con una ecuación de la forma $\rho = A \exp(T_0/T)^\nu$, $\nu = 1/4$, en el intervalo $190 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ [39].

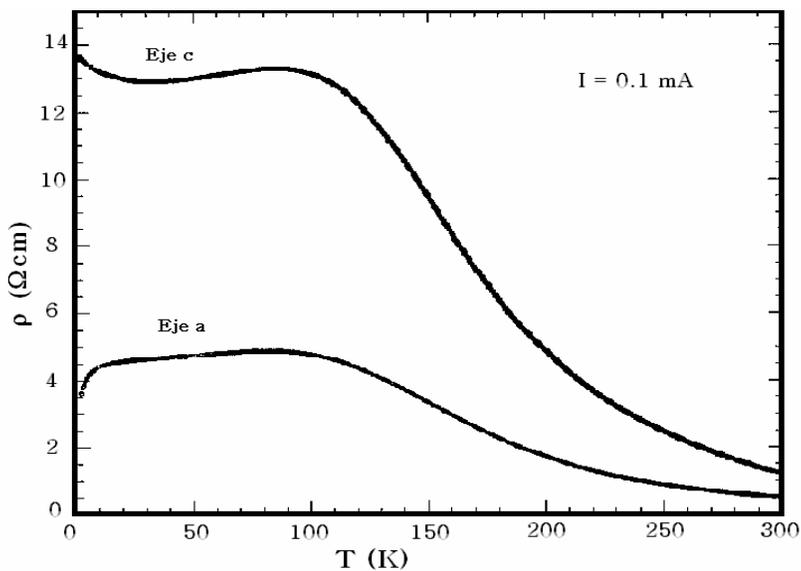


Figura 12. Resistividad $\rho(T)$ en función de la temperatura para un monocristal de Sr_2IrO_4 . La línea superior exhibe el comportamiento en la dirección c mientras que la inferior corresponde con los datos de la resistividad en la dirección a , por simetría se espera que el comportamiento sea similar en la dirección b .

III- Aspectos de síntesis.

De forma general, en los reportes que abarcan la síntesis del iridiato de estroncio existen dos metodologías que presentan discrepancia en el uso de iridio como reactivo, pero mantienen congruencia en el uso de carbonato de estroncio, SrCO_3 . La primera de las síntesis reportadas utiliza iridio en forma metálica, mientras que en la segunda se parte de óxido de iridio, IrO_2 .

En la síntesis que utiliza iridio metálico se establece la posibilidad de obtener la fase Sr_2IrO_4 mezclando iridio con diversos compuestos de estroncio: óxido $[\text{SrO}]$, hidróxido $[\text{Sr}(\text{OH})_2]$ ó nitrato $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, además del carbonato $[\text{SrCO}_3]$. Todas estas reacciones, sin importar el reactivo donador de estroncio, se realizan a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire, colocando los reactivos en naves de combustión de platino o de silicato de zirconio [33].

Tal reacción ocurre rápidamente comparada con la mayoría de las reacciones en estado sólido, ya que una vez mezclados los reactivos en proporciones estequiométricas mediante una molienda, se someten a la temperatura de reacción, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, por un lapso de 15 minutos; finalizado este tiempo la muestras se extraen del horno para llevar a cabo una molienda adicional y continuar con la reacción a la misma temperatura en un lapso de tiempo similar.

Por otra parte, en el segundo procedimiento experimental reportado para la obtención de una fase pura de iridiato de estroncio, se menciona que una vez mezclados en forma estequiométrica los correspondientes reactivos, IrO_2 y SrCO_3 , es necesario llevar a cabo diferentes tratamientos térmicos.

La secuencia de calentamientos establecida en ésta literatura [37] es la siguiente:

- ❖ $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas,
- ❖ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas,
- ❖ $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 horas.

todos estos calentamientos se realizan bajo un flujo de O_2 , con moliendas intermedias entre los diversos procesos térmicos [40]. En ambos procedimientos se reporta la obtención de un sistema monofásico de fórmula Sr_2IrO_4 .

DISEÑO EXPERIMENTAL

SÍNTESIS

La síntesis del compuesto $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ se llevó a cabo mediante dos procesos que involucran reacciones en estado sólido, siendo la única diferencia la forma en la que el reactivo de iridio se adiciona en el medio de reacción. En la primera reacción se colocó óxido de iridio mientras que en la segunda se partió de iridio metálico. La finalidad de realizar dos tipos de síntesis es la de comparar la efectividad y reproducibilidad de las mismas, ya que uno de los principales problemas en la elaboración de este tipo de compuestos es la obtención indeseada de una mezcla de óxidos correspondientes a la serie Ruddlesdon-Popper, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$. La descripción de cada síntesis (reactivos, tiempos, condiciones térmicas y atmosféricas) para la obtención de las diferentes fases serán desarrolladas de forma particular más adelante.

Adicionalmente, la síntesis de los compuestos con composición $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ no se ve impedida por factores de tamaño, es decir, la sustitución de lantano por los átomos de estroncio se encuentra dentro de los límites establecidos por el factor de tolerancia de Goldschmidt manteniéndose la estructura tetragonal [34]. Dicho factor está descrito por la relación:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_A} \quad 1.02 > t > 0.85$$

donde r_A , r_B y r_O corresponden a los radios iónicos de estroncio o lantano, iridio y oxígeno respectivamente. En la tabla 1 se muestran los valores de los radios iónicos [21], así como, el factor de tolerancia en el caso de Sr_2IrO_4 , cuando se sustituye el 25 % de estroncio por lantano.

Tabla 1. Datos del factor de tolerancia de Goldschmidt para las especies Sr_2IrO_4 (valor de la izquierda) e $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{IrO}_4$ (valor de la derecha).

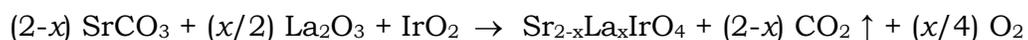
| Radios iónicos (Å) | | t | Radios iónicos (Å) | | t (x = 0.5) |
|--------------------|------|---------------------------|--------------------|------|--|
| | | Sr_2IrO_4 | | | $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{IrO}_4$ |
| Estroncio (2+) | 1.18 | 0.89 | Lantano (3+) | 1.03 | 0.87 |
| | | | Estroncio (2+) | 1.18 | |
| Iridio (4+) | 0.63 | | Iridio (4+) | 0.63 | |
| | | | Iridio (3+) | 0.68 | |
| Oxígeno (2-) | 1.40 | | Oxígeno (2-) | 1.40 | |

I- Síntesis de óxido de iridio.

La obtención de óxido de iridio (IrO_2) partiendo de iridio metálico se logró mediante una reacción de oxidación completa. Experimentalmente, el iridio se colocó en una navecilla de alta alúmina y se introdujo en una mufla tubular Lindberg 2416 para llevar a cabo el proceso de oxidación a 1345 K en presencia de una atmósfera saturada de oxígeno; el tiempo de reacción que se requirió para la oxidación completa fue de 12 horas. La transformación puede observarse físicamente, por un cambio de color, ya que el iridio metálico tiene una apariencia plateada, mientras que el óxido de iridio tetravalente es azul oscuro; complementariamente la transformación del iridio metálico fue corroborada por análisis de difracción de rayos X de polvos.

II- Síntesis mediante óxido de iridio.

Para este fin, se realizó la mezcla estequiométrica del óxido de iridio obtenido anteriormente con carbonato de estroncio (99.995 %), y en el caso de que x no sea cero en la estequiometría $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, con óxido de lantano (99.99 %) tratado previamente a 1273 K con la finalidad de eliminar los posibles carbonatos; el polvo resultante de la homogeneización realizada en un mortero de ágata se colocó en una navecilla de alúmina, iniciándose la reacción en una mufla tubular Lindberg a 1373 K durante 24 horas en flujo de oxígeno; la reacción que describe este proceso está dada por:



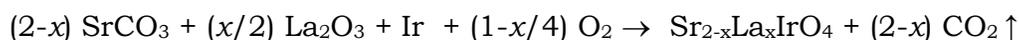
Inicialmente se procedió a la síntesis de las fases $x = 0.0, 0.15, 0.2, 0.3$ y 0.5 , sintetizadas todas en las mismas condiciones de reacción. Después de la caracterización por difracción de rayos X, los polvos resultantes se comprimieron con una pastilladora de 5 milímetros de diámetro a una presión de 1 GPa para llevar a cabo el sinterizado a 1323 K durante 2 horas.

Adicionalmente, todas las muestras fueron calentadas a 1498 K en aire con la intención de limpiar la fase mayoritaria, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, de la mezcla de fases provenientes de la serie Ruddlesdon-Popper generadas *in situ* en el proceso de reacción.

III- Síntesis mediante iridio metálico.

Esta síntesis se realizó con el objetivo de minimizar ó eliminar la mezcla de fases que se forman *in situ* como es el caso de la reacción que parte de óxido de iridio.

La síntesis comenzó con la homogenización de carbonato de estroncio, óxido de lantano - cuando $x \neq 0.0$ en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ - e iridio metálico en un mortero de ágata; una vez mezclado se colocó el producto resultante en una navecilla de alúmina y se introdujo en el interior de una mufla tubular Lindberg a temperatura de 1423 K, en atmósfera de aire, durante 30 minutos con una molienda intermedia. La reacción hipotética que describe la obtención del iridiato es:



En este caso, se buscaron las fases que correspondientes a $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.225 , en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. De forma similar a la síntesis anterior, los polvos resultantes se caracterizaron mediante difracción de rayos X y después se comprimieron con una pastilladora de 5 milímetros de diámetro a una presión de 1 GPa; las pastillas obtenidas se sinterizaron a 1323 K durante 2 horas.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La difracción de rayos X resulta de gran ayuda durante el proceso de síntesis porque puede servir como guía para conocer la pureza del sistema obtenido, es decir, si quedan reactivos en el medio de reacción o se han formado fases alternas; además de que con ayuda de algún programa computacional que contenga referencias de sistemas homólogos, es factible elucidar la estructura cristalina o simplemente proporcionar una idea de la disposición espacial general de los átomos en la fase mayoritaria.

Para realizar tal estudio utilizamos un difractómetro D-5000 Siemens con tubo de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffract A. T., V 3.3. Los difractogramas se generaron en un intervalo angular de 2 a 90 grados, en escala 2θ y una corriente de trabajo de 35 mA y un voltaje de 30 kV, bajo la geometría Debye-Scherrer (transmisión).

En lo que se refiere a la velocidad del barrido, ésta se realizó en dos modalidades; la primera de ellas fue una corrida rápida, 0.02 grados cada 0.4 segundos, y el difractograma generado nos sirvió para conocer de forma cualitativa el avance de la reacción, así como para conocer si se estaban generando otras fases; la segunda corrida fue más larga, 0.02 grados cada 8 segundos, y brindo un patrón de difracción que sirvió para el análisis estructural de Rietveld.

La metodología o análisis de Rietveld representa en la actualidad una herramienta de gran poder que nos da información acerca de la estructura cristalina (parámetros de red, factores de dispersión, posiciones atómicas y ocupación), permitiéndonos conocer con detalle las posibles deformaciones en los poliedros de coordinación asociados a los diferentes sitios de los cationes presentes en la estructura. Con este fin se utilizó el programa computacional DBWS-9006 acoplado al graficador DMPLOT-3.2.

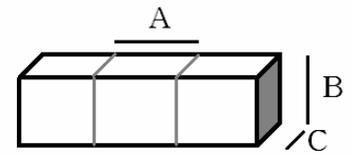
Finalmente, con el propósito de comprender el cambio en la simetría estructural del iridiato de estroncio, Sr_2IrO_4 , desde un punto de vista energético, se recurrió al programa WIEN2k que utiliza el método LAPW (*Linear Augmented Plane Waves*) para comparar bajo criterios energéticos, los arreglos cristalinos obtenidos en las simetrías descritas tanto por el grupo espacial 139 ($I4/mmm$) como por el grupo espacial de menor simetría 142 ($I4_1/acd$). Aunado a este último estudio, se realizó también un análisis de fuerzas para entender si a partir de una estructura tipo K_2NiF_4 , la presencia de distorsiones estabiliza aquella que se asume como energéticamente más estable.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Para realizar las mediciones de resistividad eléctrica en el intervalo de 15 a 300 K, fue necesario dar una geometría específica a las muestras sinterizadas a 1323 K, las cuales en un inicio eran de una geometría cilíndrica. El corte se realizó con una cortadora de filo de diamante, obteniéndose un paralelepípedo para cada fase con las dimensiones geométricas que se describen en la tabla 2.

Tabla 2. Dimensiones, en metros, de los paralelepípedos para las muestras de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

| Muestra (x) | A | B | C | Muestra (x) | A | B | C |
|--|---------------|---------------|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | (10^{-3}) | (10^{-3}) | (10^{-3}) | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | (10^{-3}) | (10^{-3}) | (10^{-3}) |
| 0.000 | 1.219 | 0.919 | 3.004 | 0.150 | 1.295 | 1.549 | 2.057 |
| 0.050 | 1.572 | 0.533 | 1.905 | 0.200 | 1.076 | 0.483 | 1.499 |
| 0.100 | 0.989 | 1.443 | 2.311 | 0.225 | 0.914 | 1.092 | 2.159 |



Ahora bien, para realizar la determinación de la resistividad como función de la temperatura se recurrió a la técnica de 4 terminales en la cual se colocan cuatro puntas de cobre, que se contactan con la muestra mediante una emulsión de plata metálica que actúa como adherente. De las cuatro puntas, las dos que son externas se colocan en las extremidades del paralelepípedo y a través de ellas se inyecta la corriente a través de la muestra; mientras que las dos intermedias, que se colocan a una distancia fija (dimensión A de la tabla 2), son las que establecen los dos puntos donde se mide el voltaje ocasionado por el paso de la corriente para así establecer la resistencia de la muestra, figura 13.

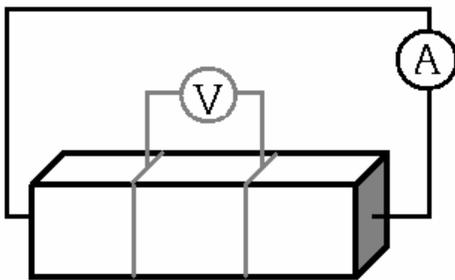


Figura 13. Representación gráfica del dispositivo que se emplea para la determinación del comportamiento eléctrico como función de la temperatura. La línea negra representa las conexiones que inyectan la corriente a la muestra; por otra parte, la línea gris mide el voltaje como respuesta al paso de la corriente. Recuerde que la ley de Ohm establece que: Voltaje = (Corriente) (Resistencia).

En cuanto a la instrumentación utilizada para analizar el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura, se utilizó un refrigerador de ciclo cerrado de Helio (APD cryosystems) acoplado a sistemas digitales de medición de voltaje y corriente. Los valores de temperatura se establecieron con un diodo de silicio. El conjunto de valores de temperatura, voltaje y resistencia se siguieron y recolectaron mediante una computadora personal con un programa de adquisición de datos en la plataforma Vee-Pro (Agilent Tech). Para el análisis de los resultados se utilizaron los módulos de ajuste de datos contenidos en la versión 6.0 del paquete comercial Origin (Microcal).

PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Para conocer el comportamiento magnético que presentan nuestras fases nos apoyamos en un magnetómetro tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) Quantum Design MPMS (*Magnetic Property Measurement System*). El MPMS es un instrumento analítico configurado específicamente para estudiar la magnetización de pequeñas muestras sobre un amplio intervalo de temperaturas y campos magnéticos llegando hasta 1.7 K y 5 T.

En nuestro caso, las primeras mediciones se hicieron en un intervalo de 2 a 300 K con campo magnético externo de 1.0 T para todas las muestras. En este tipo de determinaciones las dimensiones de la muestra no son relevantes pero sí lo es la masa; en la tabla 3 se muestran las masas de las muestras analizadas. Experimentalmente las muestras se colocan en el interior de una cápsula para evitar que la muestra se mueva durante el proceso de medición, dicha cápsula se introduce en el interior del SQUID.

Tabla 3. Cantidad de muestra, en miligramos, analizadas en el magnetómetro. La x representa la estequiometría en la fórmula $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

| Muestra (x) $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | Cantidad (mg) | Muestra (x) $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | Cantidad (mg) | Muestra (x) $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | Cantidad (mg) |
|---|------------------|---|------------------|---|------------------|
| 0.000 | 1.305 | 1.213 | 2.004 | 0.200 | 0.787 |
| 0.050 | 1.346 | 0.533 | 1.905 | 0.225 | 0.914 |

Inicialmente las muestras fueron enfriadas en ausencia de un campo magnético hasta 2 K (ZFC, Zero Field Cooling); una vez enfriadas las muestras se aplicó el campo magnético externo y se inició la secuencia de calentamiento hasta llegar a 300 K. Finalizada esta secuencia las muestras se enfriaron hasta 2 K en presencia del mismo campo aplicado (FC, Field Cooling). Adicionalmente, y como parte final de este análisis, se realizaron mediciones de magnetización contra temperatura a diferentes campos aplicados (0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 T) para las fases con $x = 0.0$ y 0.15 en la estequiometría $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, así como, mediciones de magnetización contra campo aplicado a diferente temperatura. La razón de elegir estas composiciones en específico será sustentada en la parte correspondiente al análisis de las mediciones magnéticas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presentación de los resultados se encuentra dividida en tres partes principales:

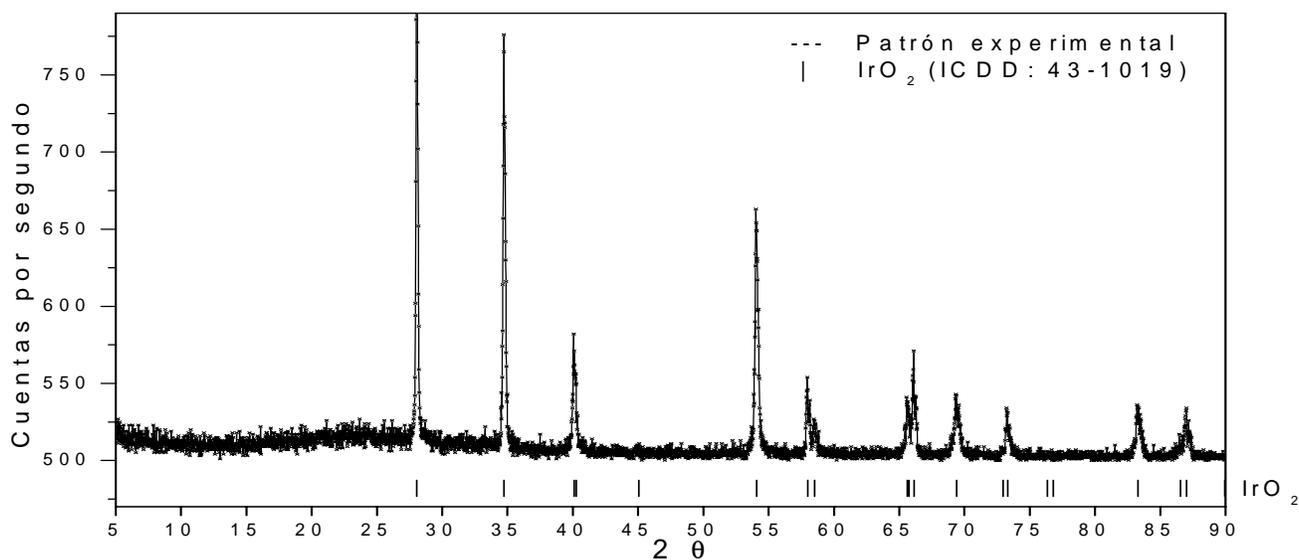
- a) Caracterización estructural: en esta sección se presentan los patrones de difracción de los compuestos obtenidos a partir de ambas síntesis, la que parte de óxido de iridio y aquella en la que se parte de iridio metálico; además del análisis comparativo que se realizó con ayuda de la base de datos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) acoplada al programa computacional Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction V 1.2g*) para conocer la pureza de cada sistema, y, de estar presentes fases indeseadas, identificarlas para plantear su posible eliminación. Para el caso de las fases que resultaron puras se recurrió a la base de datos FIZ/NIST (*Inorganic Crystal Structure Database V. 1.0.0*) con el propósito de obtener los parámetros iniciales y las posiciones atómicas para abordar el proceso de refinamiento estructural por el método Rietveld con el programa DBWS y así poder llevar a cabo la descripción cristalográfica de cada sistema. Complementariamente, se realizaron cálculos sobre la estabilidad energética de la fase Sr_2IrO_4 en función de la simetría de los diferentes grupos espaciales que se han propuesto para este sistema.
- b) Propiedades de transporte: en este segmento se presentan los resultados provenientes del análisis del comportamiento eléctrico, en particular de la resistividad, como función de la temperatura en el intervalo de 15 a 300 K.
- c) Comportamiento magnético: en esta parte se muestran la respuesta y el análisis realizado, en términos de la magnetización como función de la temperatura, 2 a 300 K, cuando las muestras se someten a diferentes campos magnéticos, así como, la variación de la magnetización como respuesta al cambio en el campo magnético externo manteniendo la temperatura constante.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los resultados que corresponden a esta sección serán divididos en cuatro bloques. El primero de ellos corresponde a la comprobación mediante difracción de rayos X de la oxidación del iridio metálico a óxido de iridio; en el segundo se mostrarán los patrones de difracción de los productos obtenidos mediante la síntesis con óxido de iridio, mientras que en el tercer bloque se mostrarán los correspondientes patrones de difracción para las fases sintetizadas con base en iridio metálico; de hecho, los análisis de Rietveld se realizaron sobre estos últimos compuestos. En la parte final, se expondrán los resultados del análisis teórico de minimización energética para los arreglos cristalinos establecidos por los grupos espaciales $I4/mmm$ e $I4_1/acd$.

I- Síntesis de óxido de iridio.

Adicionalmente a la observación física que indicaba una transformación de iridio metálico a óxido de iridio (IrO_2), mediante la conversión de un polvo inicial muy fino de color plateado a un polvo granuloso de color azul oscuro, se recurrió a la difracción de rayos X para comprobar con mayor exactitud que dicha oxidación se llevó a cabo, patrón de difracción 1.



Patrón de difracción 1. El patrón de difracción de rayos X experimental se asemeja con la fase tetragonal de óxido de iridio, IrO_2 ; la consideración de que la fase es pura se debe a la ausencia de reflexiones correspondientes a iridio metálico ó algún otro óxido de iridio. El número entre corchetes corresponde al asignado en la base de datos ICDD; los símbolos (|) que se encuentran en la parte inferior del patrón de difracción representa las reflexiones de Bragg para la fase IrO_2 .

Como puede observarse en el patrón de difracción, sólo existen señales que corresponden a la presencia de óxido de iridio, concluyéndose que la oxidación de iridio en su correspondiente óxido se logró satisfactoriamente.

II- Síntesis mediante óxido de iridio.

Una vez comprobada la existencia de óxido de iridio ausente de impurezas, se procedió a la síntesis de diferentes soluciones sólidas que recaen en la estequiometría dictada por $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. En un principio se eligieron cantidades de lantano que permitieran acotar los límites de la solución sólida, situando la cantidad de lantano, y por consiguiente la cantidad de estroncio, en las siguientes proporciones $x = 0.0, 0.15, 0.2, 0.3$ y 0.5 para el iridiato $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

Las diferentes síntesis realizadas están basadas en la reacción:



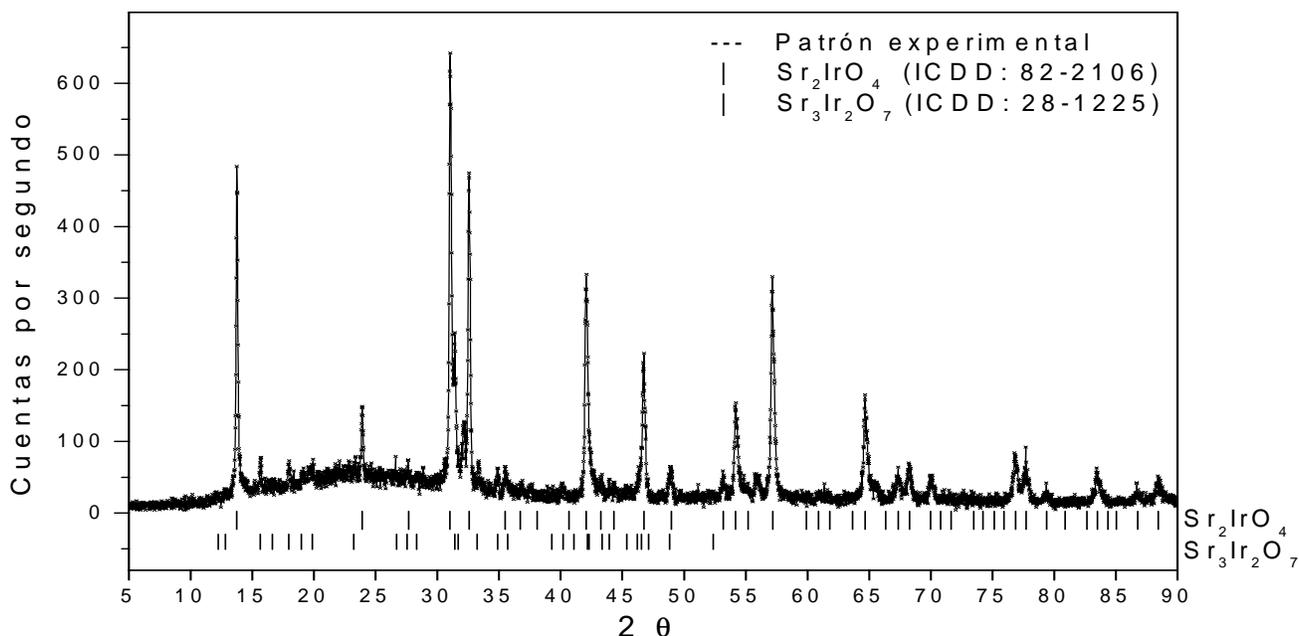
La reacción anterior sólo generaliza el proceso de síntesis pues se llevaron a cabo cinco síntesis que se diferencian entre ellas tanto por la cantidad de óxido de lantano como por la correspondiente cantidad de carbonato de estroncio, que sirven de reactivos.

Finalizado el tiempo de reacción a 1373 K , las muestras se llevaron a temperatura ambiente para ser analizadas en un difractómetro de rayos X de polvos. Los patrones de difracción que corresponden a las reacciones en estequiometría $x = 0.0, 0.15, 0.2, 0.3$ y 0.5 en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, se exponen a continuación.

Cada uno de los patrones de difracción que se muestran a continuación se comparó con las reflexiones del Sr_2IrO_4 , ya que es la única fase reportada en la literatura para la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

En el patrón de difracción que corresponde al producto de reacción cuando la estequiometría de los reactivos implica ausencia de lantano, patrón de difracción 2, es notoria la inexistencia de una fase pura que refiera al sistema Sr_2IrO_4 , pese a que la literatura, y en especial los trabajos de Jacob y Okabe [40], indiquen que bajo las condiciones de reacción aquí

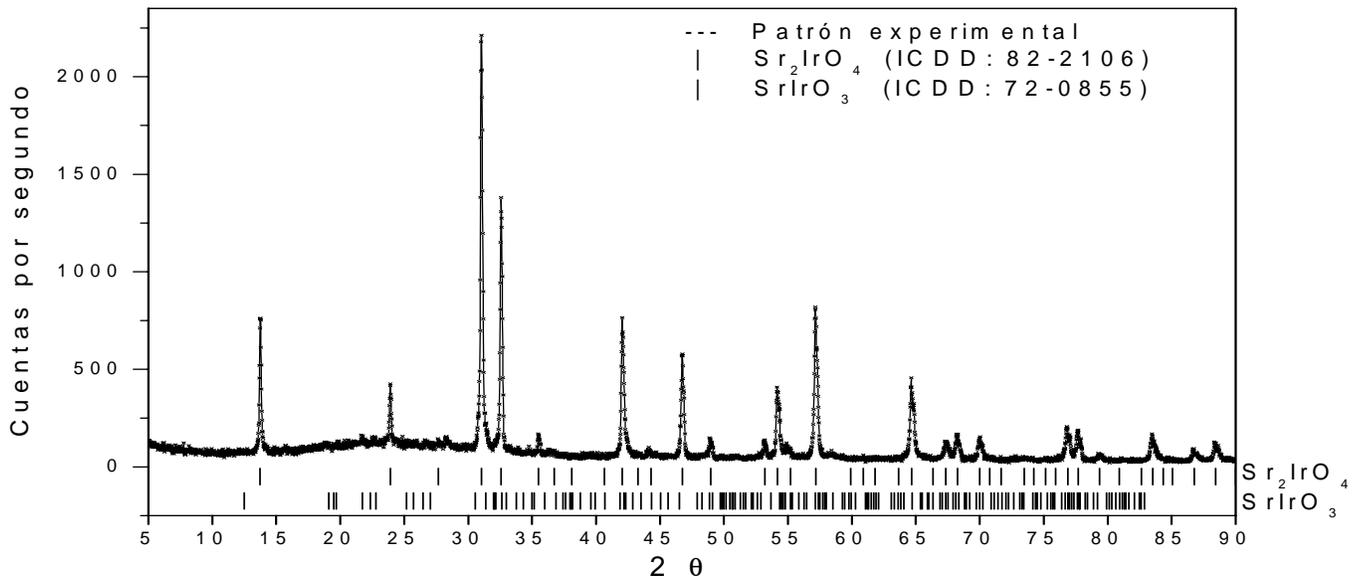
desarrolladas se obtendrá solamente la fase Sr_2IrO_4 ; consiguiéndose, además de Sr_2IrO_4 , una fase asociada con la serie Ruddlesdon-Popper, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$, $n = 2$, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$.



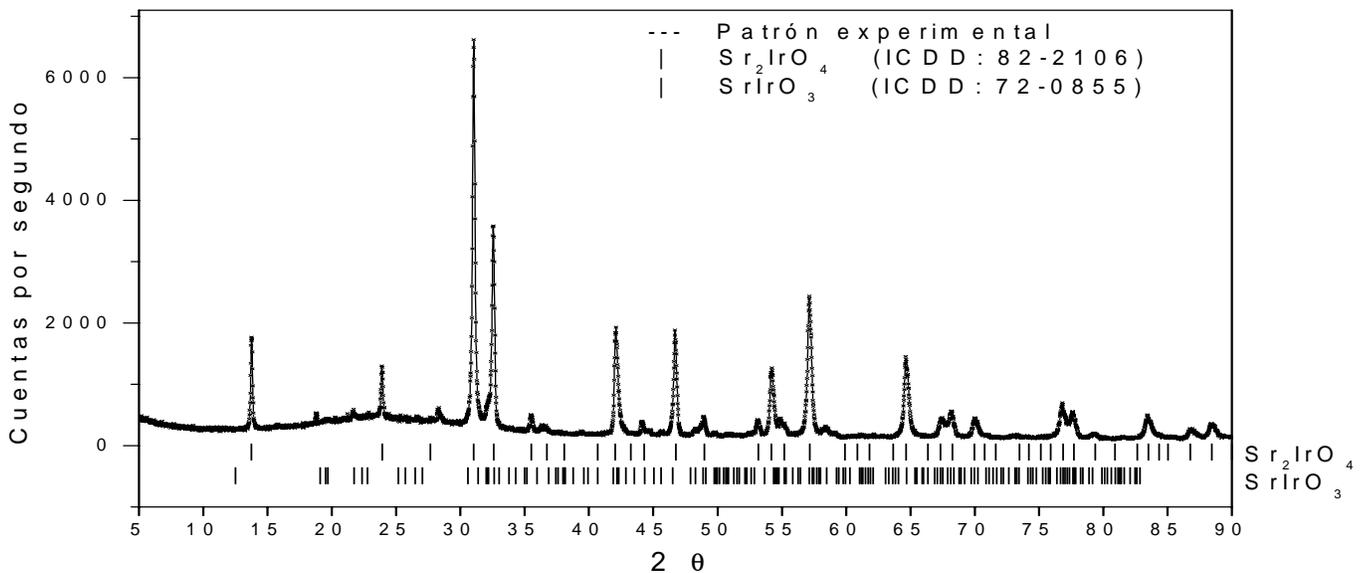
Patrón de difracción 2. Patrón de difracción obtenido del material resultante de la reacción de óxido de iridio con carbonato de estroncio. El número entre corchetes corresponde al asignado en la base de datos ICDD; los símbolos (|) que se encuentran en la parte inferior del patrón de difracción representa las reflexiones de Bragg para la fase Sr_2IrO_4 o de alguna impureza.

Por otro lado, los patrones de difracción que corresponden al producto final de las reacciones en estequiometría $x = 0.15$ y $x = 0.20$, para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, se muestran por separado en el patrón de difracción 3 y patrón de difracción 4, respectivamente.

El caso en que $x = 0.15$, patrón de difracción 3, el patrón deja ver que la fase $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$ se encuentra presente; de forma similar, en el patrón de difracción 4 podemos asociar señales a la fase $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$. La razón de considerar que las señales corresponden a sendas soluciones sólidas, y no que estamos observando las señales que corresponden a Sr_2IrO_4 , es debido a la inexistencia de señales asociadas con óxido de lantano. Sin embargo, en ambos patrones de difracción, observamos una fase adicional que se asocia a un compuesto del tipo perovskita perteneciente a la serie Ruddlesdon-Popper, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$, $n = \infty$, SrIrO_3 .



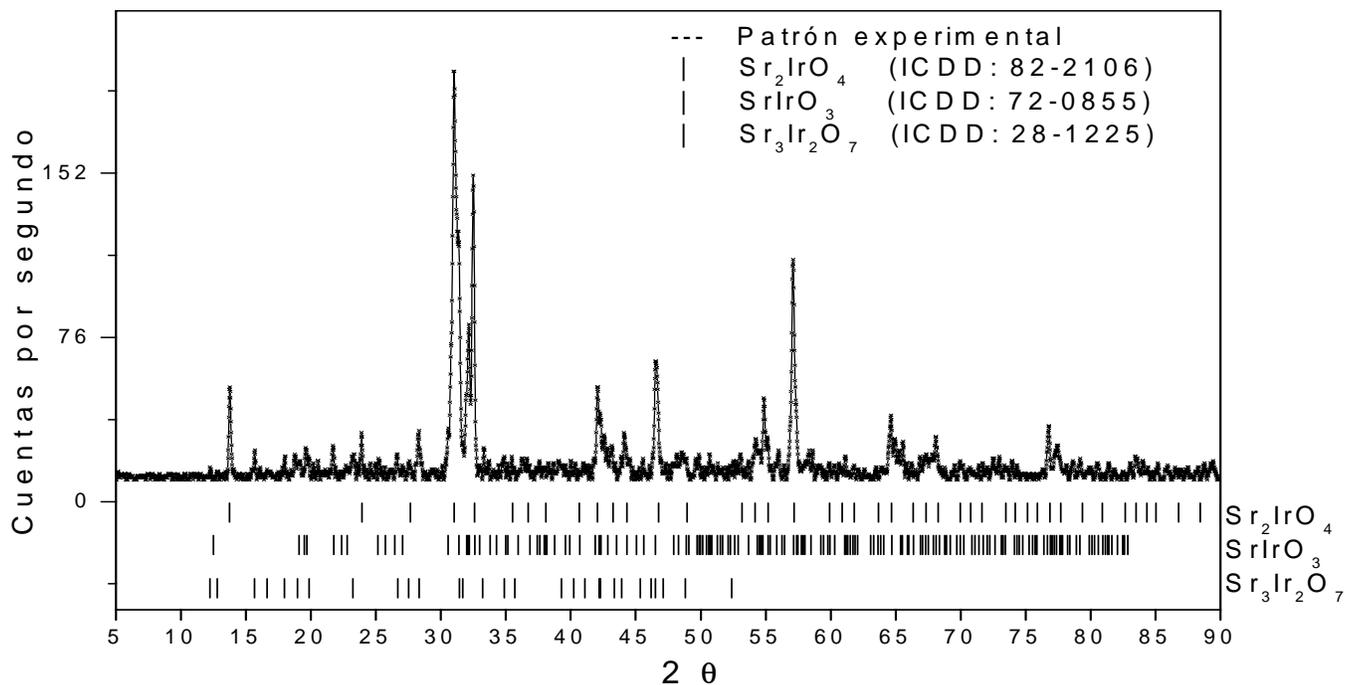
Patrón de difracción 3. Patrón de difracción obtenido del material resultante de la reacción de óxido de iridio con carbonato de estroncio y óxido de lantano para la estequiometría $x = 0.15$ en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$.



Patrón de difracción 4. Patrón de difracción obtenido del material resultante de la reacción de óxido de iridio con carbonato de estroncio y óxido de lantano para la estequiometría $x = 0.20$ en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$.

Por otra parte, en el patrón de difracción de rayos X obtenido del material resultante de la reacción cuando $x = 0.3$ en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, patrón de difracción 5, se observa una mezcla de fases. Apareciendo la fase congruente en la serie Ruddlesdon-Popper con $n = 2$, $Sr_3Ir_2O_7$. Esta fase hace pensar en la posibilidad de una reacción colateral entre óxidos, siendo más específicos, se propone que la fase $Sr_3Ir_2O_7$ se forma mediante la reacción:



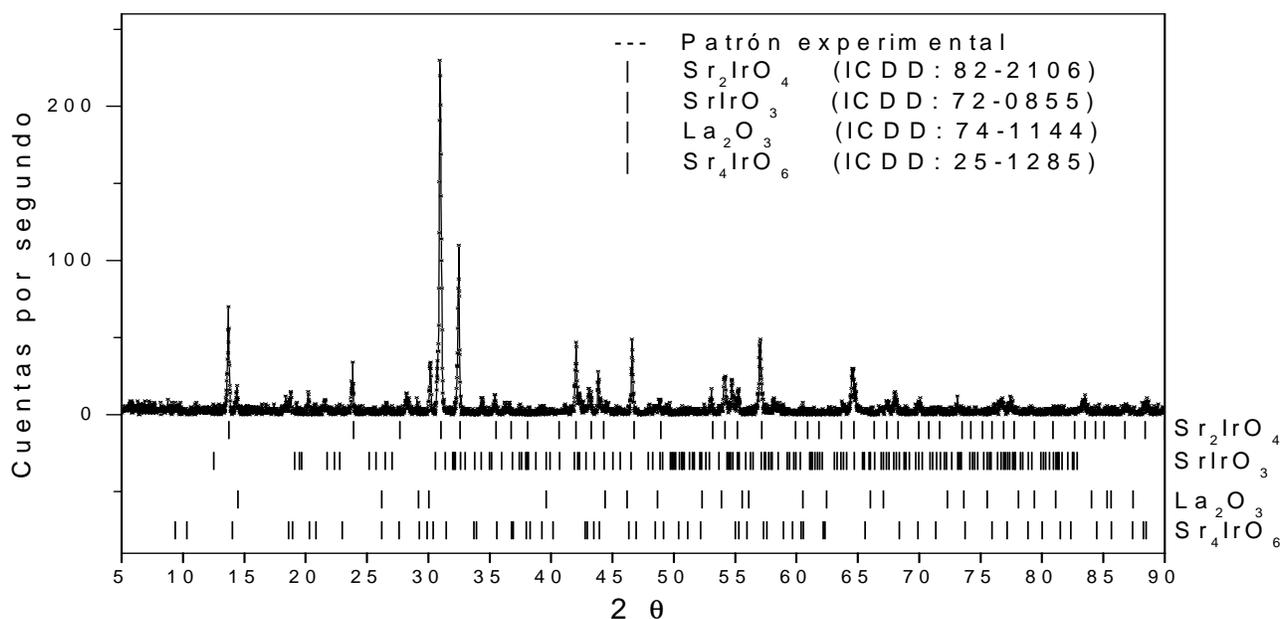


Patrón de difracción 5. Patrón de difracción obtenido del material resultante de la reacción de óxido de iridio con carbonato de estroncio y óxido de lantano para la estequiometría $x = 0.30$ en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$.

En dicha formación no se está considerando el efecto, si es que lo hubiera de la sustitución de lantano por estroncio en alguna de las estructuras tipo $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$; pero lo que resulta un hecho, es que lantano sí se está incorporando a la estructura cristalina, pues las reflexiones asociadas con compuestos de lantano no están presentes.

Finalmente, al analizar la muestra resultante de una estequiometría con $x = 0.5$ para $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, patrón de difracción 6, es notable que se ha rebasado el límite de solubilidad ya que aparecen señales que corresponden con óxido de lantano, La_2O_3 . Por lo tanto, el límite de solubilidad de lantano en la estructura cristalina se encuentra por debajo de una estequiometría con $x = 0.5$.

Además, la formación de un nuevo óxido de composición Sr_4IrO_6 , que no corresponde con la serie de Ruddlesdon-Popper, sugiere que la reacción de sustitución ha quedado mezclada con la formación de nuevas fases.



Patrón de difracción 6. Patrón de difracción obtenido del material resultante de la reacción de óxido de iridio con carbonato de estroncio y óxido de lantano para la estequiometría $x = 0.50$ en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$.

De forma global, en los patrones de difracción mostrados con anterioridad es notoria la inexistencia de una fase pura, aún en la fase carente de lantano Sr_2IrO_4 , que como se ha mencionado anteriormente debería presentarse libre de impurezas. A modo de resumen, la tabla 4 muestra los resultados obtenidos en las diferentes síntesis bajo la reacción:

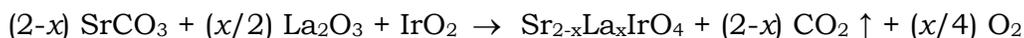


Tabla 4. Fases obtenidas dependiendo de las relaciones estequiométricas que guardan el carbonato de estroncio y óxido de lantano para la reacción que parte de óxido de iridio.

| Valor de x | Estequiometría de $SrCO_3$ | Estequiometría de La_2O_3 | Estequiometría de IrO_2 | Fases obtenidas |
|--------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|
| 0.00 | 2.00 | 0.00 | 1.00 | Sr_2IrO_4 , $Sr_3Ir_2O_7$ |
| 0.15 | 1.85 | 0.075 | 1.00 | $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, $SrIrO_3$ |
| 0.20 | 1.80 | 0.10 | 1.00 | $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, $SrIrO_3$ |
| 0.30 | 1.70 | 0.15 | 1.00 | $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, $SrIrO_3$, $Sr_3Ir_2O_7$ |
| 0.50 | 1.50 | 0.25 | 1.00 | $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, $SrIrO_3$, Sr_4IrO_6 , La_2O_3 |

La problemática de obtener producto al final de la reacción en los que se exhibe una mezcla de fases, fue atacada mediante tratamientos térmicos elevados y diferentes tiempos de exposición, con la tentativa de disminuir la cantidad, o mejor aún, de eliminar la correspondiente mezcla de fases. Las condiciones con las que decidimos tratar térmicamente a estas muestras fueron en temperatura 1498 K y tiempos de 24, 48 y 72 horas; dichas condiciones fueron adquiridas del diagrama ternario SrO-IrO₂-Ir [41].

Los resultados de difracción de rayos X, después de realizados los tratamientos térmicos descritos anteriormente, revelan la imposibilidad de disminuir o eliminar la fase SrIrO₃ en todas aquellas muestras en las que existía dicho sistema. Sin embargo, se logró eliminar el compuesto Sr₃Ir₂O₇ (para aquellos sistemas que presentan este compuesto, tabla 4). Se propone que el mecanismo mediante el cual esta fase desaparece es inverso al de su formación:

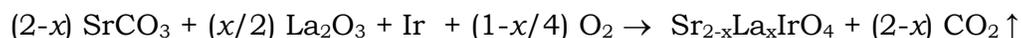


El último sistema, con estequiometría inicial $x = 0.5$ en Sr_{2-x}La_xIrO₄, fue excluido de los tratamientos térmicos adicionales pues ya se había rebasado el límite superior de solubilidad en Sr_{2-x}La_xIrO₄.

III- Síntesis mediante iridio metálico.

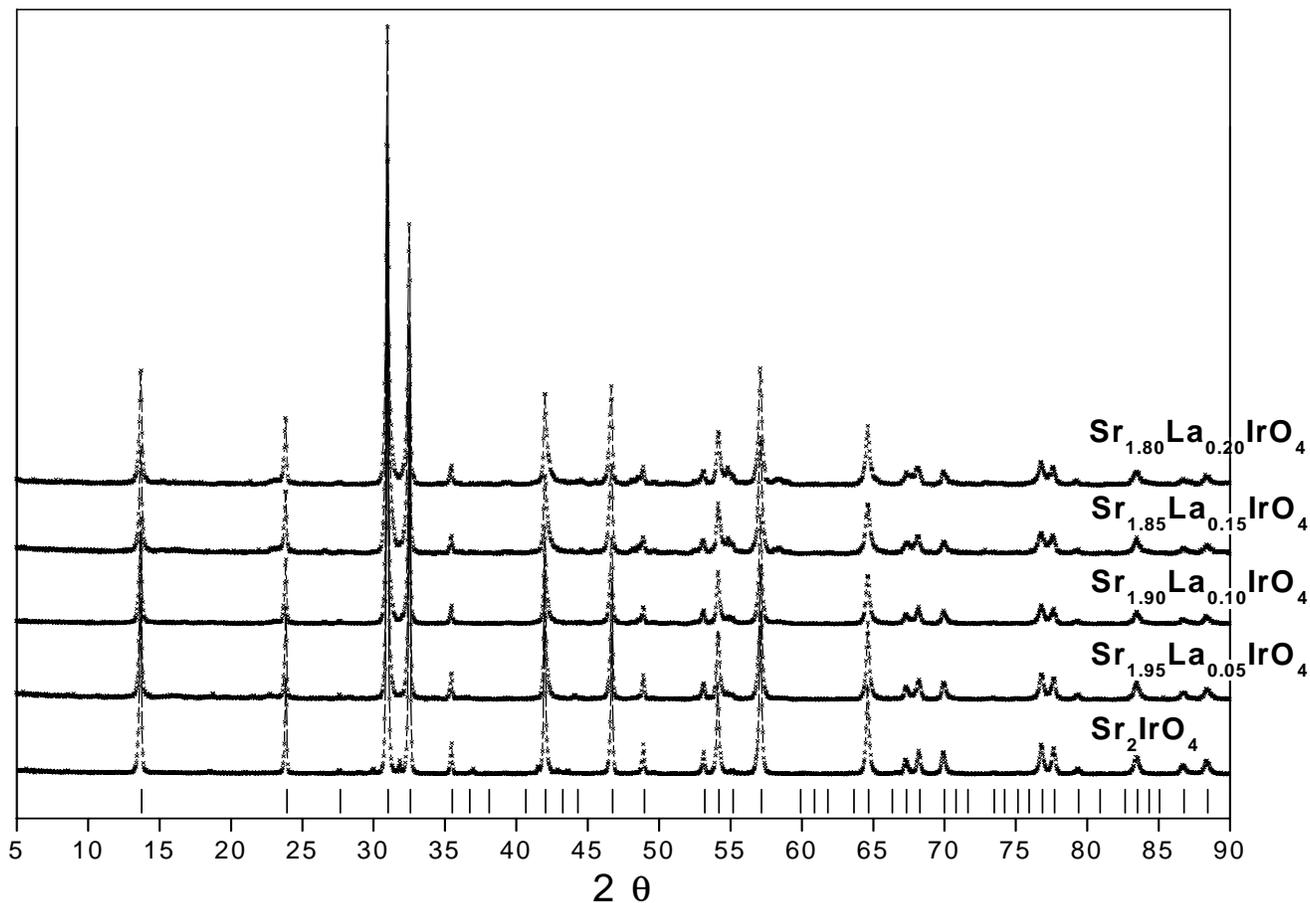
Como ya se ha mencionado, con esta síntesis se pretende disminuir o eliminar el contenido de fases alternas que se generan colateralmente a la formación del compuesto Sr_{2-x}La_xIrO₄. La razón de buscar una ruta alternativa es por la existencia de sistemas correspondientes a la serie de Ruddlesdon-Popper que se generan cuando la síntesis procede a partir de óxido de iridio, tal y como se analizó en la sección anterior.

Después del tratamiento térmico a 1423 K en el cual se propone se lleve a cabo la reacción:



Los productos resultantes de las reacciones con estequiometría $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.225 se analizaron en un difractómetro de rayos X.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se logró corroborar la obtención de sistemas con formulación $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, para las estequiometrías $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 , ausentes de fases asociadas con óxidos de la serie Ruddlesdon-Popper, patrón de difracción 7.

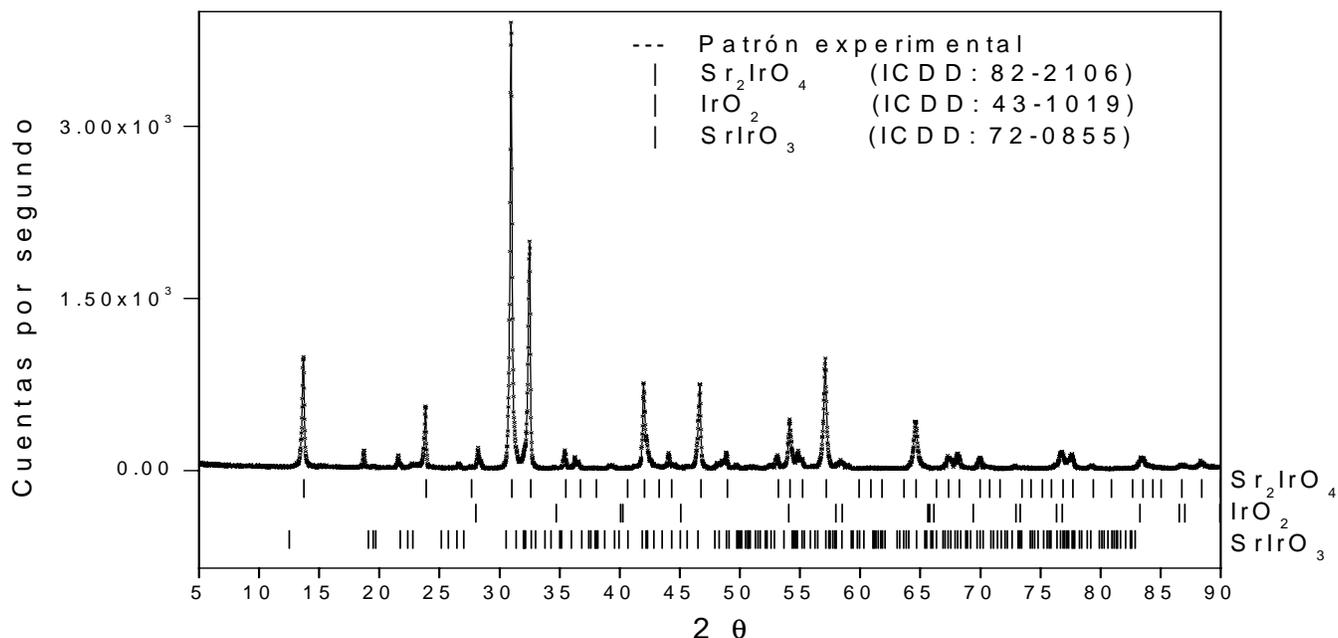


Patrón de difracción 7. Patrones de difracción correspondientes a los productos resultantes de las síntesis con estequiometría $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ partiendo de iridio metálico. Las líneas mostradas en la parte inferior de la gráfica señalan las reflexiones de Bragg para el compuesto Sr_2IrO_4 , ya que es el único sistema reportado para este tipo de soluciones sólidas (ICDD: 82-2106).

En todos los patrones se puede observar que sólo se tiene un sistema que es isoestructural con Sr_2IrO_4 , independientemente de la cantidad de óxido de lantano colocada en el medio de reacción, proponiéndose por consiguiente que en el intervalo de composición $0.0 \leq x \leq 0.2$ es factible lograr exitosamente la inserción de lantano en las posiciones de estroncio, cuando la reacción parte de iridio metálico.

Ahora bien, el patrón de difracción correspondiente a la reacción en donde la estequiometría es $x = 0.225$, patrón de difracción 8, nos revela la existencia, además del sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, de óxido de iridio y de la perovskita SrIrO_3 . La aparición de señales asociadas con óxido de iridio nos hace pensar en la probabilidad de haber colocado un exceso de iridio como

reactivo, ya que la posibilidad de descomponer la perovskita SrIrO_3 con la temperatura de reacción fue descartada por ser un proceso difícil de conseguir pues la presencia de la perovskita se mantiene.



Patrón de difracción 8. Patrón de difracción obtenido del material resultante de la reacción de iridio metálico con carbonato de estroncio y óxido de lantano para la estequiometría $x = 0.225$ en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

Para explicar la presencia de la perovskita SrIrO_3 en el producto resultante de la reacción con estequiometría $x = 0.225$ en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, se sugiere una reacción colateral al proceso de inclusión de lantano en el sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ ocasionándose así la formación de dicha perovskita y no en algún proceso de descomposición del sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, ya que esto proveería de señales de óxido de lantano y/o de estroncio en ambos patrones de difracción.

La posibilidad de formar la solución sólida con la estructura de perovskita simple $(\text{Sr},\text{La})\text{IrO}_3$ es poco probable, pues tampoco se observarían restos de óxido de lantano. Por otro lado, considere el lector que la capacidad de resolución de dicho dilema rebasa aquélla que impone el uso de rayos X de polvos.

A modo de resumen, la tabla 5 muestra los resultados para las diferentes síntesis llevadas mediante la reacción:

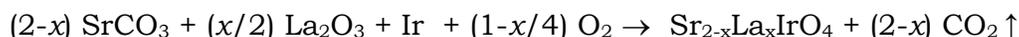


Tabla 5. Fases obtenidas dependiendo de las relaciones estequiométricas que guardan el carbonato de estroncio y óxido de lantano para la reacción que parte de iridio metálico.

| Valor de x | Estequiometría de SrCO_3 | Estequiometría de La_2O_3 | Estequiometría de Ir | Fases obtenidas |
|--------------|-----------------------------------|---|----------------------|--|
| 0.00 | 2.00 | 0.000 | 1.00 | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ |
| 0.05 | 1.95 | 0.025 | 1.00 | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ |
| 0.10 | 1.90 | 0.050 | 1.00 | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ |
| 0.15 | 1.85 | 0.075 | 1.00 | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ |
| 0.20 | 1.80 | 0.100 | 1.00 | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ |
| 0.225 | 1.775 | 0.1125 | 1.00 | $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, SrIrO_3 , IrO_2 |

Finalmente, para los productos en los que se obtuvo exitosamente la formación de sistemas libres de impurezas y de composición $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$ y 0.2) se llevó a cabo un análisis tipo Rietveld con la finalidad de obtener mayor información de la cristalografía de cada compuesto. Debido a que en la literatura [34, 35] se reportan dos grupos espaciales para describir a este sistema, el análisis de Rietveld se realizó bajo las simetrías $I4/mmm$ e $I4_1/acd$. Inicialmente, se presentan los análisis realizados bajo la simetría $I4_1/acd$, así como los resultados e implicaciones en las deformaciones de la coordinación del iridio; y posteriormente, los resultados extraídos bajo la simetría $I4/mmm$.

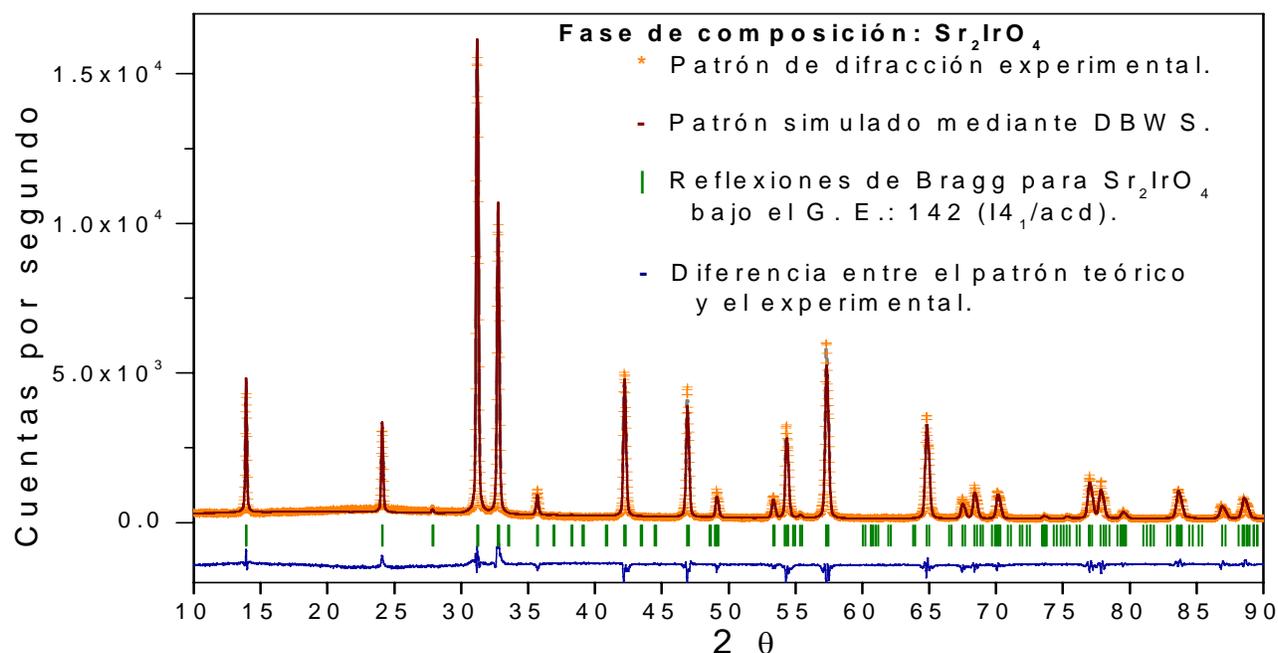


Diagrama 1. Refinamiento de Rietveld para el sistema Sr_2IrO_4 bajo la simetría descrita por el grupo espacial 142, $I4_1/acd$.

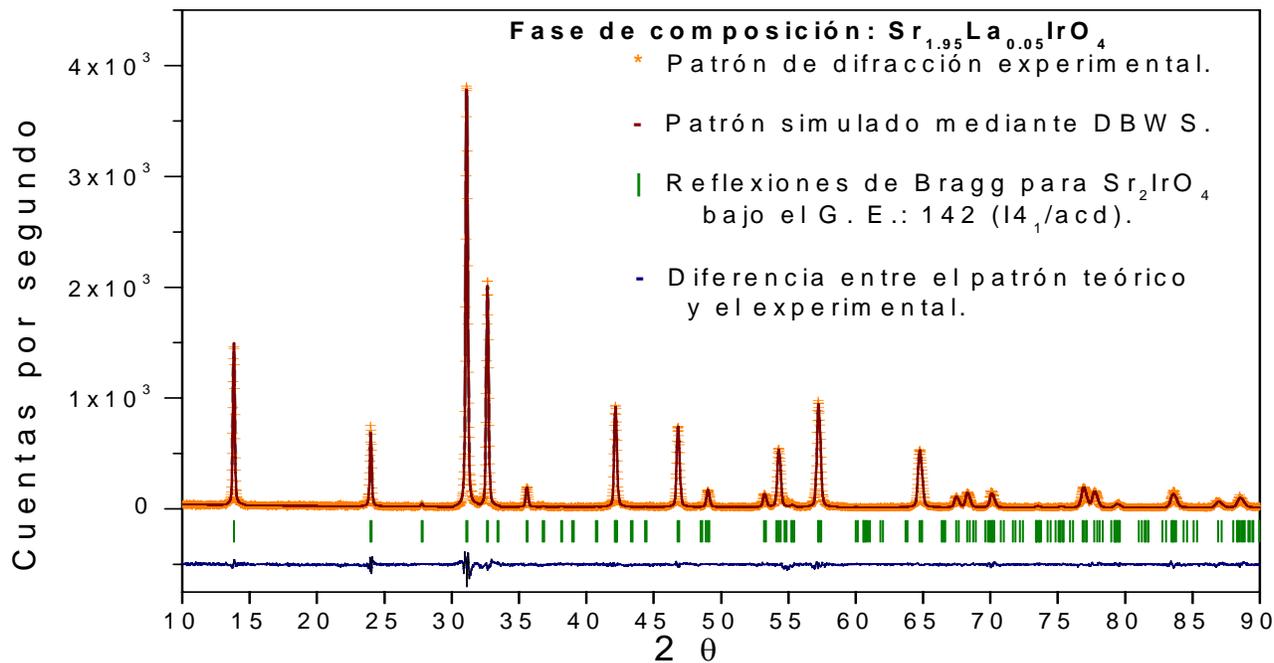


Diagrama 2. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial $142, I4_1/acd$.

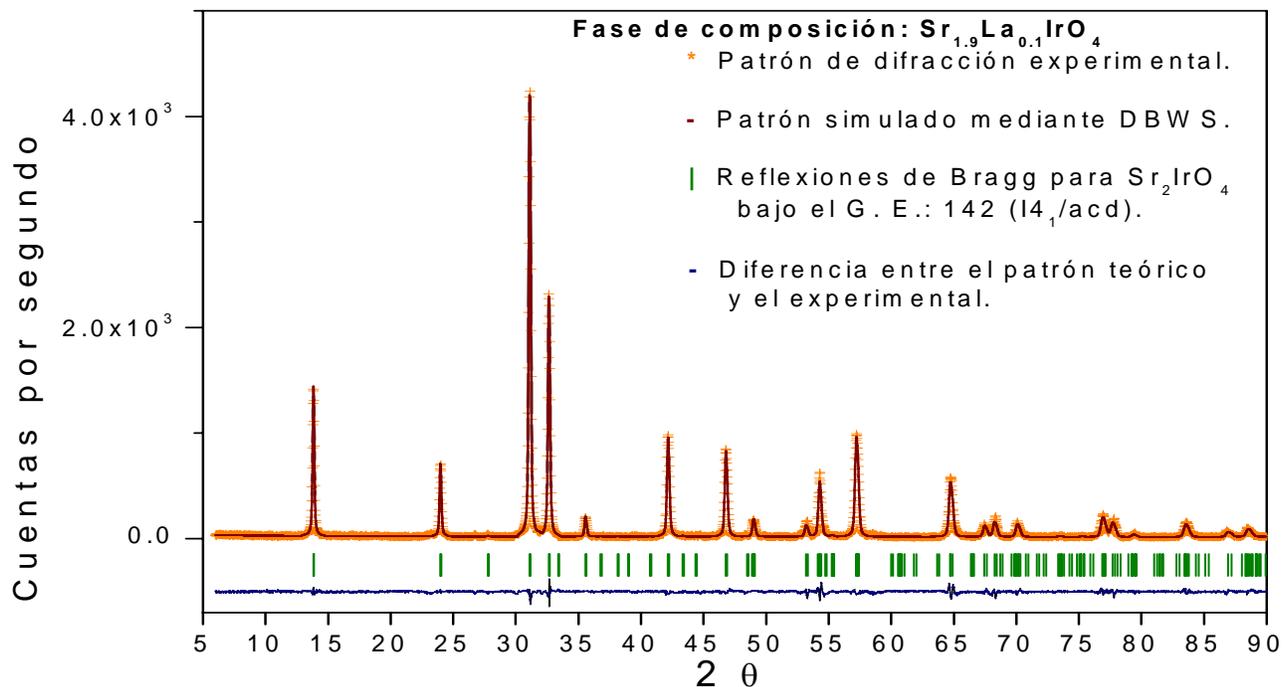


Diagrama 3. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial $142, I4_1/acd$.

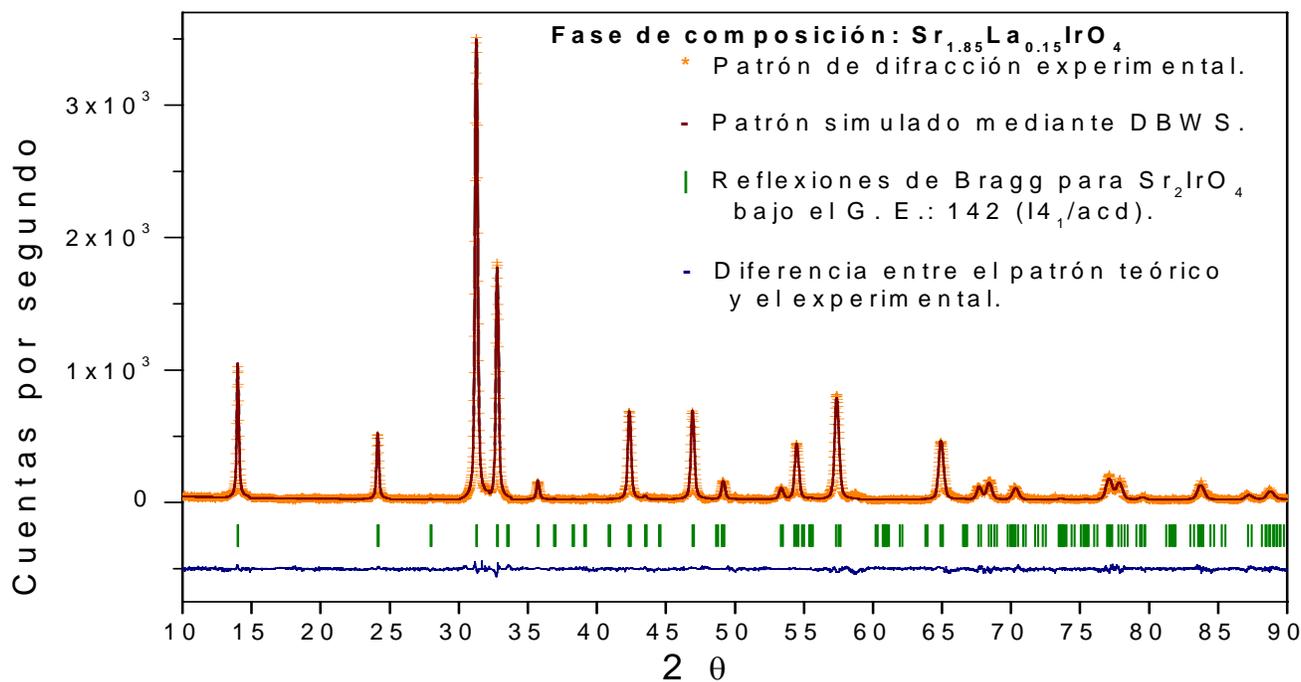


Diagrama 4. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial $142, I4_1/acd$.

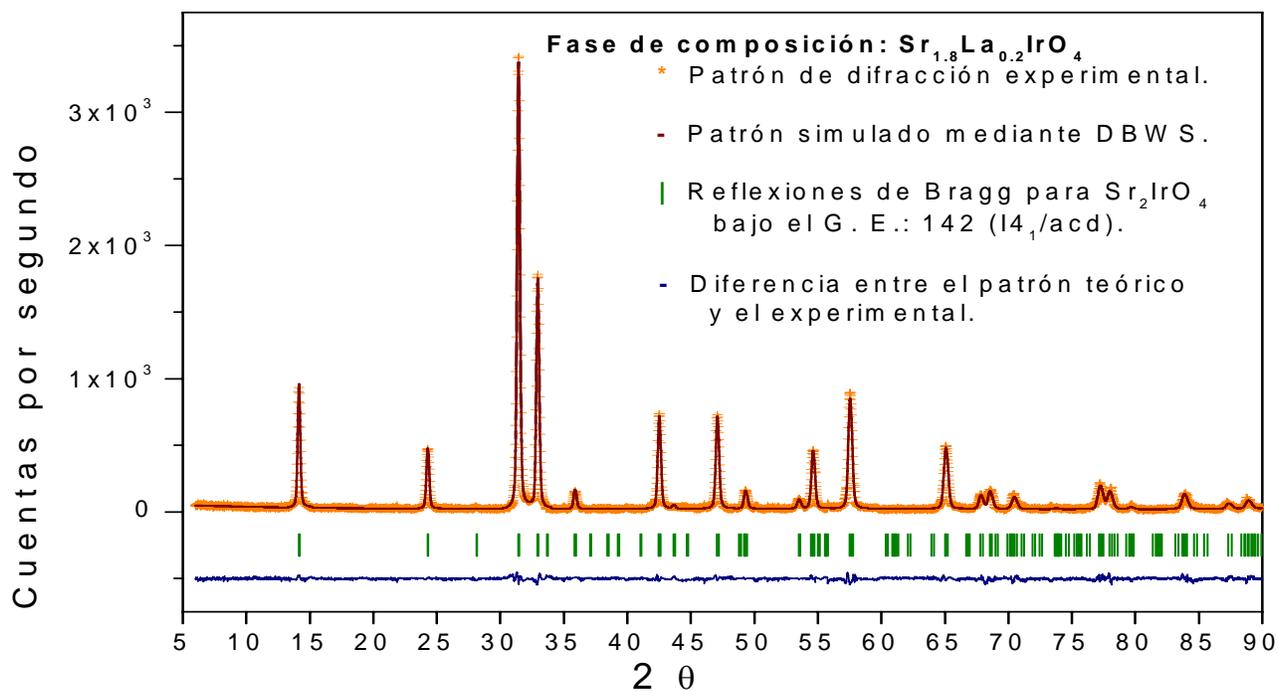


Diagrama 5. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial $142, I4_1/acd$.

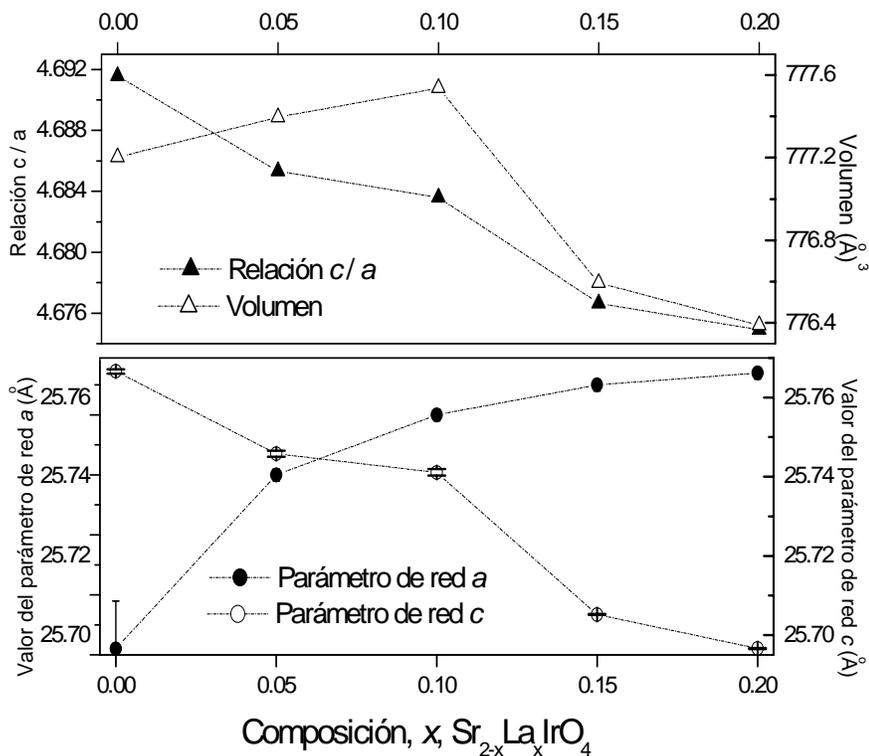
Finalizados sendos tratamientos de refinamiento se pueden extraer los parámetros estructurales que describen con mayor exactitud al producto obtenido en cada síntesis. Los

resultados correspondientes a los parámetros de red, así como la posición y ocupación atómica en cada celda son mostrados en la tabla 6; en dicha tabla serán enlistados solamente los resultados de las cinco fases obtenidas libres de impurezas.

Tabla 6. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld para las muestras libres de impurezas. En la sección de los parámetros de posición y ocupación, el valor superior corresponde a la posición mientras que el inferior expresa el valor de la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff. Las posiciones corresponden a Ir (0, 0.25, 0.375), Sr/La (0, 0.25, z), O1 (0, 0.25, z) y O2 (x, x+0.25, 0.125) según el grupo espacial 142.

| | Sr ₂ IrO ₄ | Sr _{1.95} La _{0.05} IrO ₄ | Sr _{1.9} La _{0.1} IrO ₄ | Sr _{1.85} La _{0.15} IrO ₄ | Sr _{1.8} La _{0.2} IrO ₄ |
|------------------------------------|----------------------------------|--|--|--|--|
| Constantes de red | | | | | |
| <i>a</i> (Å) | 5.4921 (8) | 5.4950 (1) | 5.4960 (1) | 5.4965 (1) | 5.4967 (1) |
| <i>c</i> (Å) | 25.7666 (6) | 25.7458 (8) | 25.7411 (8) | 25.7052 (1) | 25.6966 (1) |
| Información del refinamiento | | | | | |
| Número de puntos | 5550 | 4240 | 4240 | 4240 | 4240 |
| Variabes | 23 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| R _p | 9.72 | 9.36 | 9.48 | 8.42 | 9.04 |
| R _{wp} | 12.08 | 15.53 | 15.70 | 14.30 | 15.07 |
| Parámetros de posición y ocupación | | | | | |
| Ir | --- | --- | --- | --- | --- |
| | 0.176 (6) | 0.206 (1) | 0.232 (9) | 0.232 (1) | 0.217 (4) |
| Sr (z) | 0.5506 (1) | 0.5505 (1) | 0.5510 (1) | 0.5513 (1) | 0.5517 (1) |
| | 0.367 (9) | 0.404 (2) | 0.463 (1) | 0.4625 | 0.410 (8) |
| La (z) | --- | 0.5505 (1) | 0.5510 (1) | 0.5513 (1) | 0.5517 (1) |
| | --- | 0.125 | 0.025 | 0.0375 | 0.05 |
| O1 (z) | 0.4643 (5) | 0.4556 (7) | 0.4515 (5) | 0.4488 (3) | 0.4498 (1) |
| | 0.50 | 0.419 (1) | 0.50 | 0.466 (1) | 0.50 |
| O2 (x) | 0.209 (1) | 0.2055 (2) | 0.219 (3) | 0.219 (3) | 0.224 (3) |
| | 0.333 (2) | 0.50 | 0.440 (2) | 0.465 (1) | 0.436 (9) |

De tales resultados se puede observar que el valor de los parámetros de red sufre un ligero cambio que es posible asociar a la inclusión de lantano en la red cristalina, gráfica 1; específicamente se ve que el parámetro a , ó b por las características del grupo espacial, incrementa mientras que el parámetro c disminuye conforme disminuye la concentración de estroncio en la celda unitaria.

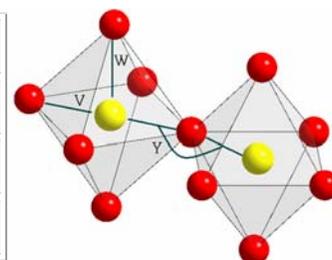


Gráfica 1. Variación de los parámetros de red para cada uno de los sistemas obtenidos mediante la reacción con iridio metálico bajo la simetría $I4_1/acd$. En la parte inferior izquierda se presentan los valores del parámetro a , mientras que en la parte inferior derecha se muestra el correspondiente valor del parámetro c , ambas respecto a la composición de lantano en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$. En la parte superior izquierda se muestran los datos que corresponden a la relación de los parámetros c/a , y parte superior derecha mostramos el volumen en función de la composición de lantano.

Por otro lado, si se emplean las posiciones cristalinas resultantes se puede simular con mayor precisión las celdas unitarias para cada compuesto, figura 14, y así poder observar la distorsión del octaedro de iridio por causa del alejamiento de los oxígenos que lo componen, además de la distorsión en el ángulo existente entre iridio-oxígeno-iridio, tabla 7.

Tabla 7. Parámetros que describen al octaedro formado por oxígenos en torno a iridio; el sistema parte del grupo espacial $I4_1/acd$.

| | Sr ₂ IrO ₄ | Sr _{1.95} La _{0.05} IrO ₄ | Sr _{1.9} La _{0.1} IrO ₄ | Sr _{1.85} La _{0.15} IrO ₄ | Sr _{1.8} La _{0.2} IrO ₄ |
|-------|----------------------------------|--|--|--|--|
| V (Å) | 1.968 | 1.947 | 1.958 | 1.958 | 1.954 |
| W (Å) | 2.301 | 2.075 | 1.969 | 1.897 | 1.922 |
| Y (°) | 161.37 | 159.59 | 165.86 | 165.86 | 168.13 |



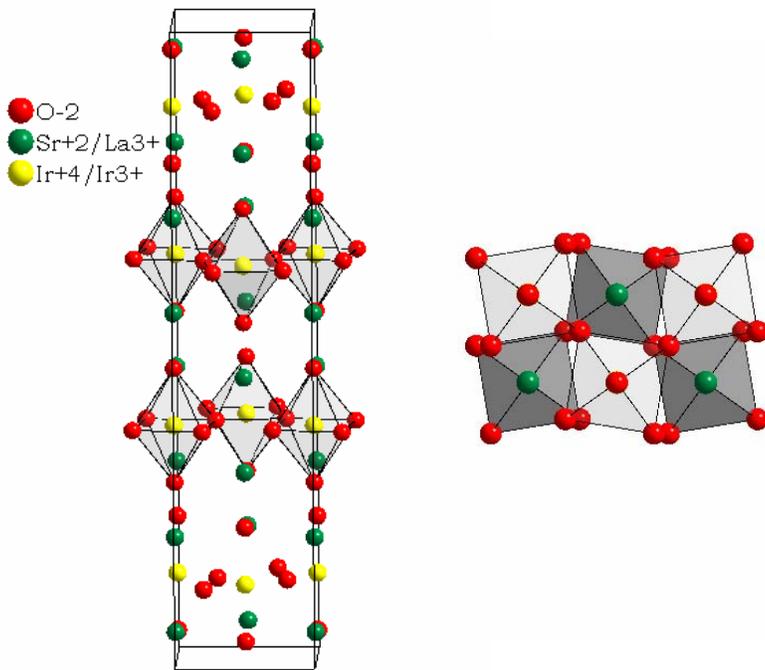


Figura 14. Celda unitaria para el sistema cristalino $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$; por simplicidad sólo se dibujó una de las celdas que representa a toda la familia de compuestos con estequiometría $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$ y 0.2 . La estructura del lado izquierdo representa la celda unitaria. Obsérvese que los oxígenos que constituyen los octaedros se encuentran ordenados en zig-zag, y aunque las posiciones de estos oxígenos cambian, tabla 6, dicho ordenamiento se mantiene. En cuanto a la imagen del lado derecho, ésta es una proyección en el plano 001. Observe como van girando los octaedros en forma alternada; los octaedros oscuros se encuentran en el plano 002 mientras que los claros están en el plano 001.

Ahora bien, cuando el análisis de Rietveld se realiza bajo la simetría del grupo espacial 139 se obtiene:

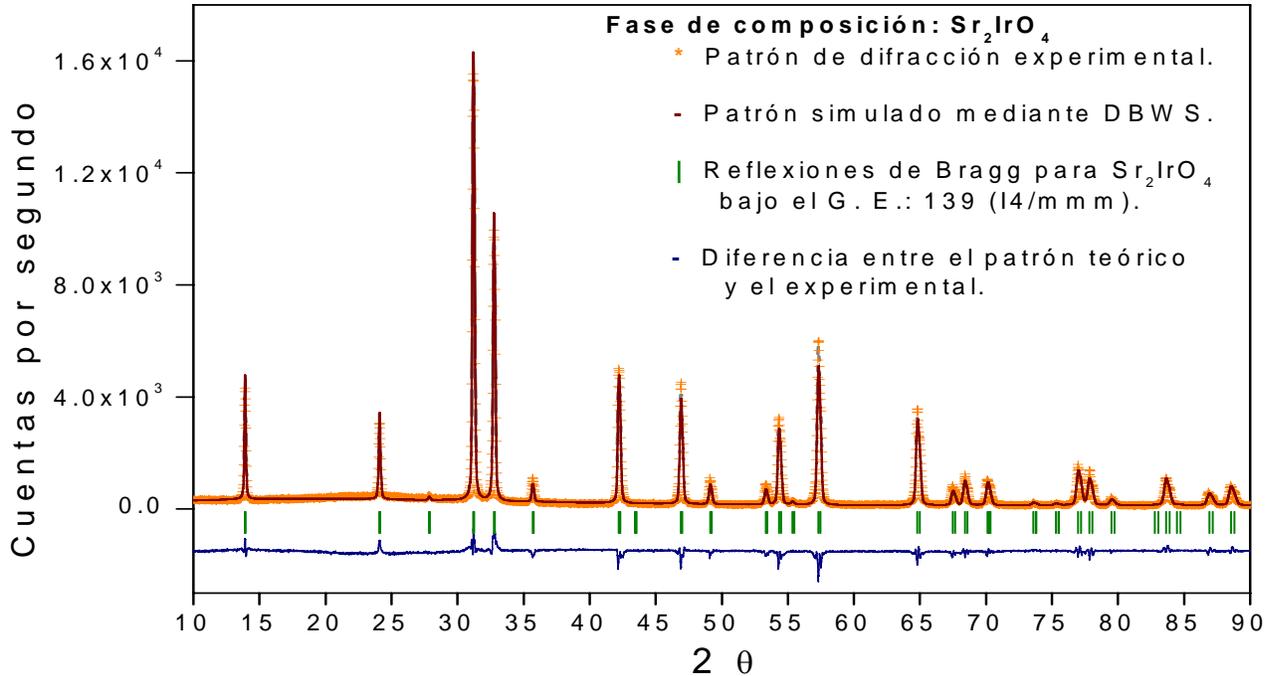


Diagrama 6. Refinamiento de Rietveld para el sistema Sr_2IrO_4 bajo la simetría descrita por el grupo espacial 139, I4/mmm.

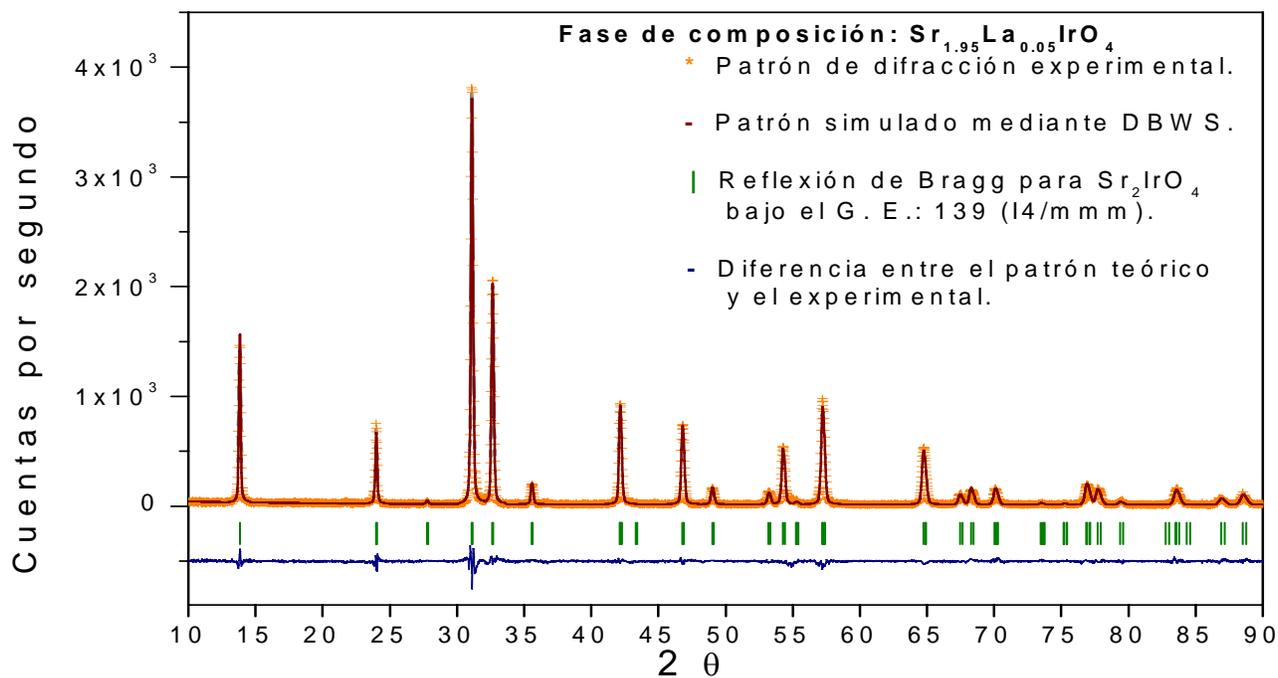


Diagrama 7. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial 139, I4/mmm.

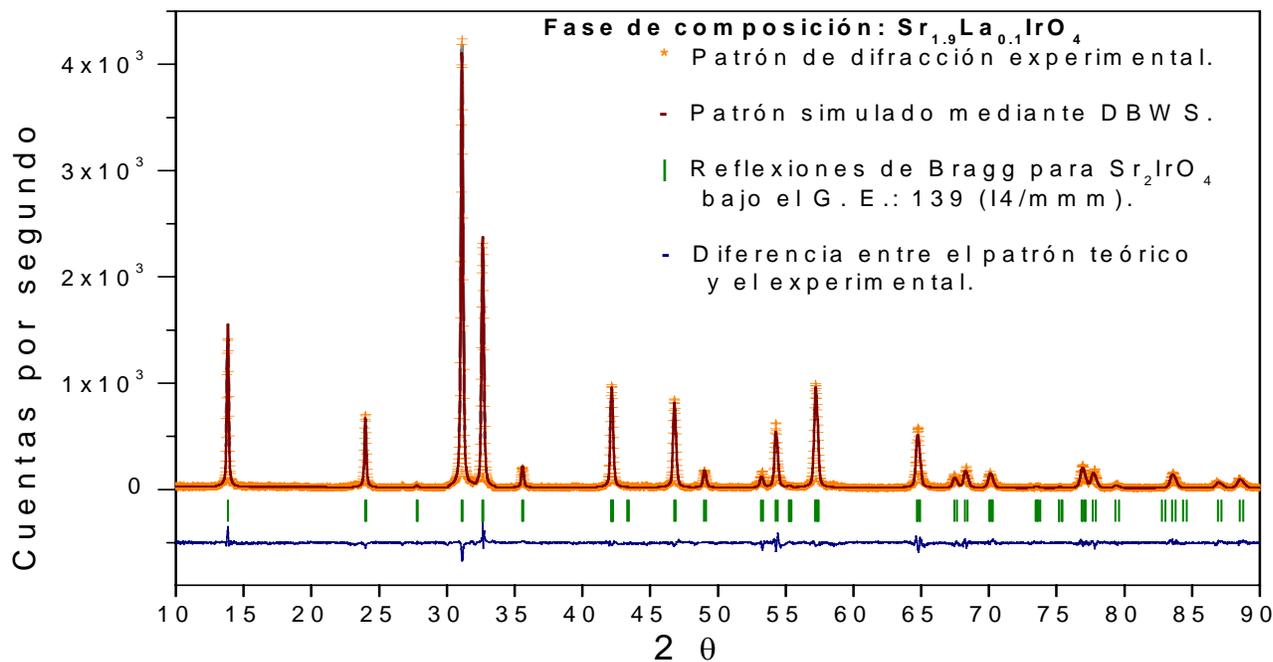


Diagrama 8. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial 139, I4/mmm.

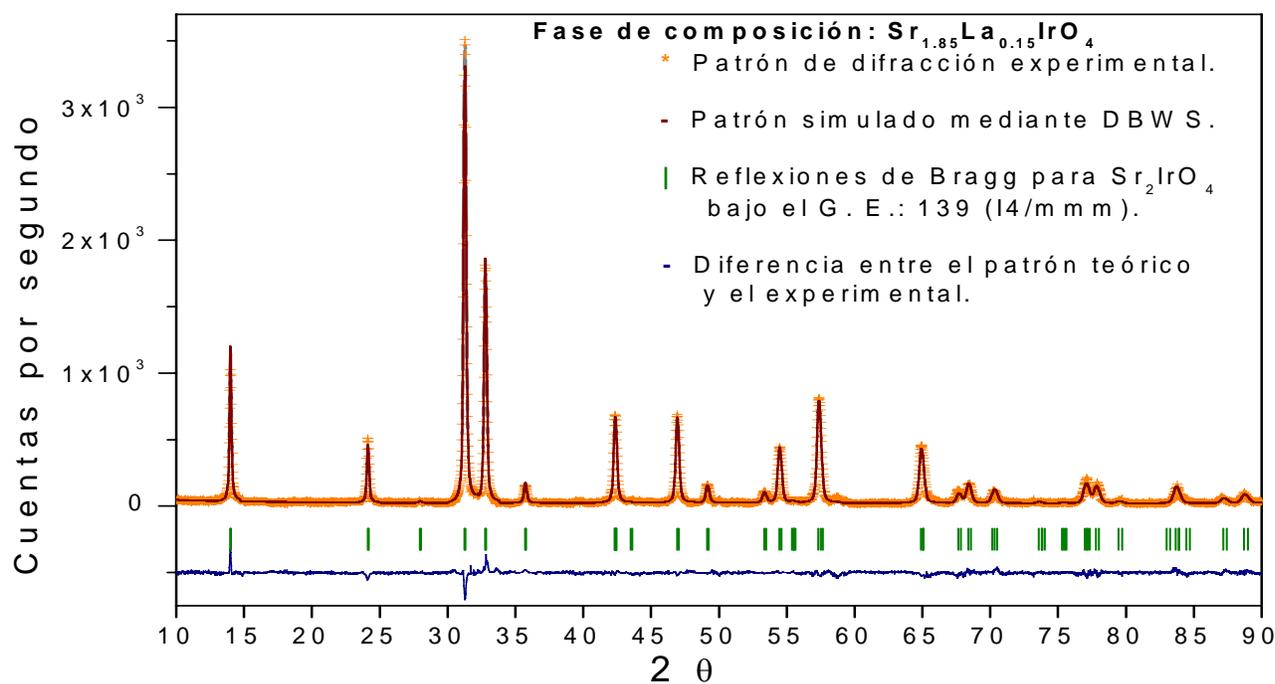


Diagrama 9. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial 139, $I4/mmm$.

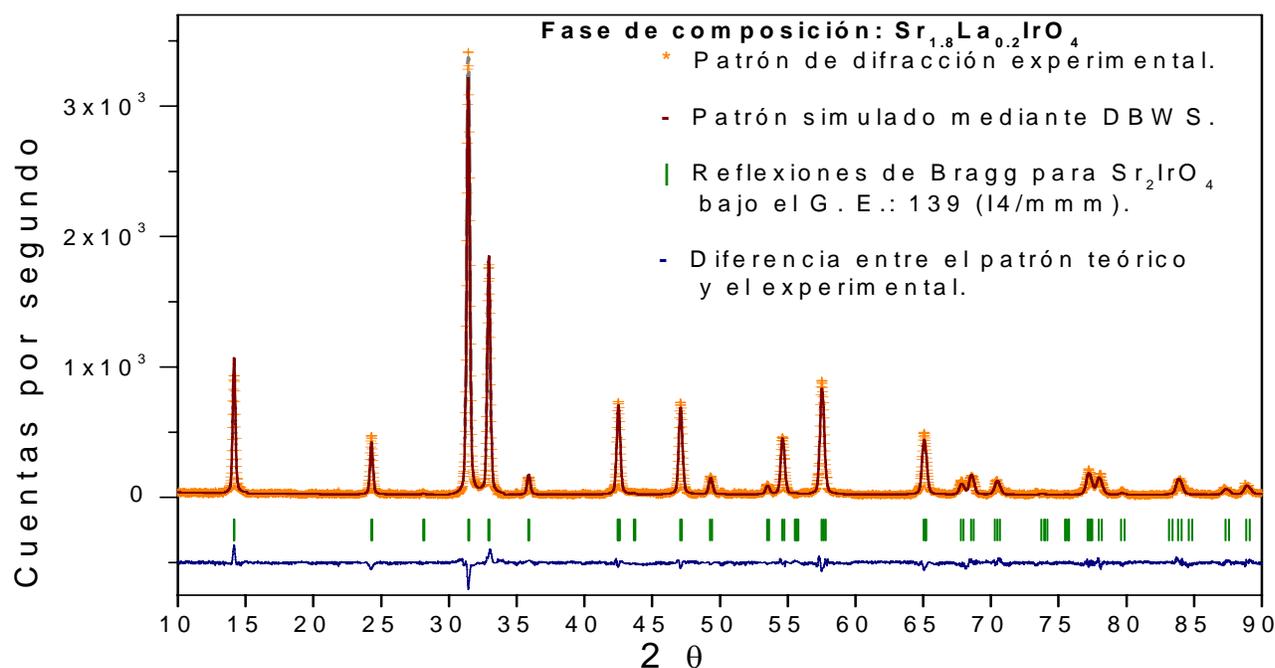


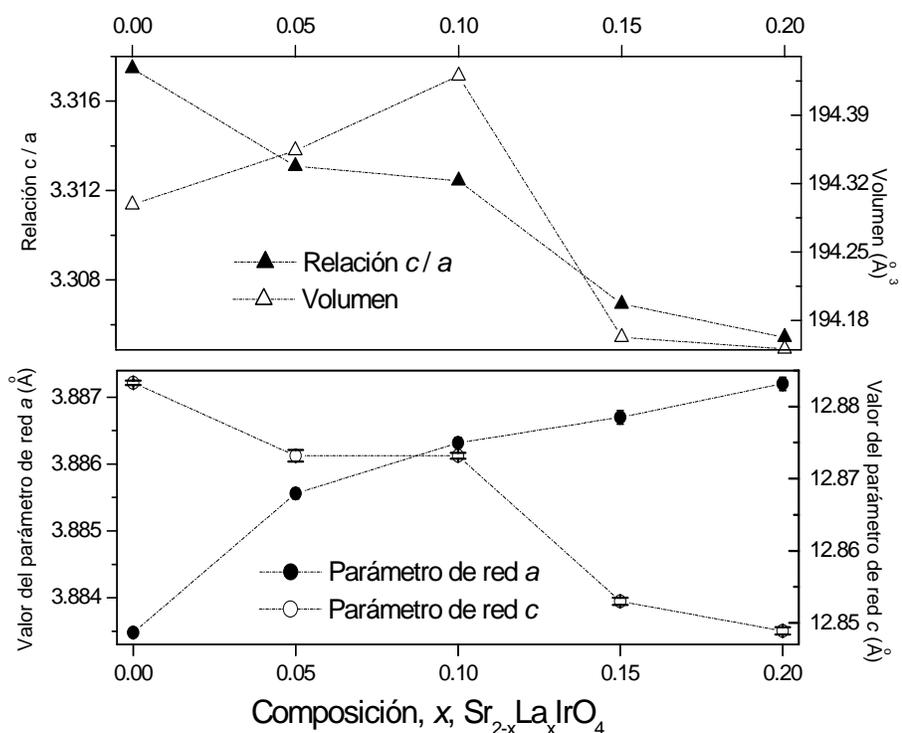
Diagrama 10. Refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ bajo la simetría descrita por el grupo espacial 139, $I4/mmm$.

De igual forma que en el caso del refinamiento bajo la simetría $I4_1/acd$, es posible extraer los datos cristalográficos del refinamiento con la simetría $I4/mmm$, tabla 8.

Tabla 8. Resultados obtenidos después del análisis de Rietveld en los compuestos libres de impurezas. En la sección de los parámetros de posición y ocupación, el valor superior corresponde a la posición mientras que el inferior expresa el valor de la ocupación desde el punto de vista de Wyckoff. Las posiciones corresponden a Ir (0, 0, 0), Sr/La (0, 0, z), O1 (0, 0, z) y O2 (0.5, 0, 0) según el grupo espacial 139.

| | Sr ₂ IrO ₄ | Sr _{1.95} La _{0.05} IrO ₄ | Sr _{1.9} La _{0.1} IrO ₄ | Sr _{1.85} La _{0.15} IrO ₄ | Sr _{1.8} La _{0.2} IrO ₄ |
|------------------------------------|----------------------------------|--|--|--|--|
| Constantes de red | | | | | |
| <i>a</i> (Å) | 3.88348 (5) | 3.88556 (8) | 3.88632 (8) | 3.8867 (1) | 3.8872 (1) |
| <i>c</i> (Å) | 12.8833 (3) | 12.8732 (8) | 12.8707 (4) | 12.8530 (5) | 12.8489 (5) |
| Información del refinamiento | | | | | |
| Número de puntos | 5550 | 4240 | 4240 | 4240 | 4240 |
| Variabes | 24 | 24 | 26 | 24 | 24 |
| R _p | 9.87 | 10.35 | 10.26 | 10.02 | 10.89 |
| R _{wp} | 12.20 | 15.97 | 16.00 | 15.19 | 15.86 |
| Parámetros de posición y ocupación | | | | | |
| Ir | --- | --- | --- | --- | --- |
| | 0.043 (1) | 0.0625 | 0.0611 (6) | 0.0603 (4) | 0.0613 (5) |
| Sr (z) | 0.3513 (1) | 0.3503 (2) | 0.3509 (2) | 0.3502 (2) | 0.3511 (2) |
| | 0.0921 (9) | 0.120 (1) | 0.1187 | 0.1156 | 0.1125 |
| La (z) | --- | 0.3503 (2) | 0.3509 (2) | 0.3502 (2) | 0.3511 (2) |
| | --- | 0.0031 | 0.0063 | 0.0094 | 0.0125 |
| O1 (z) | 0.178 (1) | 0.162 (2) | 0.159 (1) | 0.155 (1) | 0.154 (1) |
| | 0.1250 | 0.092 (3) | 0.099 (3) | 0.066 (2) | 0.077 (3) |
| O2 | --- | --- | --- | --- | --- |
| | 0.086 (3) | 0.102 (4) | 0.100 (4) | 0.098 (4) | 0.091 (4) |

Nuevamente, a pesar del cambio en la simetría, es posible contemplar que los parámetros de red mantienen una relación directa con la inclusión de lantano dentro de la celda unitaria, gráfica 2, conservándose el aumento en el parámetro *a* y la disminución en *c* conforme aumenta la concentración de lantano.

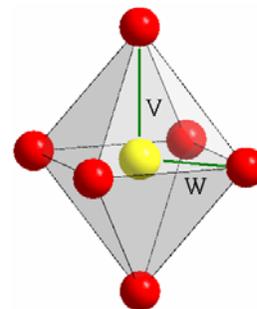


Gráfica 2. Variación de los parámetros de red para cada uno de los sistemas obtenidos mediante la reacción con iridio metálico bajo la simetría I4/mmm. En la parte inferior izquierda se presentan los valores del parámetro a , mientras que en la parte inferior derecha se muestra el correspondiente valor del parámetro c , ambas respecto a la composición de lantano en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. En la parte superior izquierda se muestran los datos que corresponden a la relación de los parámetros c/a , y parte superior derecha mostramos el volumen en función de la composición de lantano.

Por la naturaleza de esta simetría sólo existe la posibilidad de que exista distorsión en la posición de uno de los oxígenos, es decir, los octaedros de iridio sólo pueden verse deformados por causa de la inclusión de lantano en su posición axial y no en la ecuatorial, causando que no se presente distorsión en el ángulo Ir-O-Ir, manteniéndose fijo en 180° . Sin embargo, el alejamiento de los oxígenos axiales podría tener influencia en la expresión de las propiedades magnéticas, tabla 9, figura 15, favoreciendo un arreglo de bajo espín en coordinación octaédrica, frente a un arreglo del tipo alto espín.

Tabla 9. Parámetros para la descripción del octaedro formado por oxígenos en torno a iridio; el sistema parte del grupo espacial I4/mmm.

| | Sr_2IrO_4 | $\text{Sr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{IrO}_4$ | $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{IrO}_4$ | $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$ | $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ |
|-------|---------------------------|--|--|--|--|
| V (Å) | 2.293 | 2.085 | 2.046 | 1.992 | 1.979 |
| W (Å) | 1.942 | 1.943 | 1.943 | 1.943 | 1.944 |



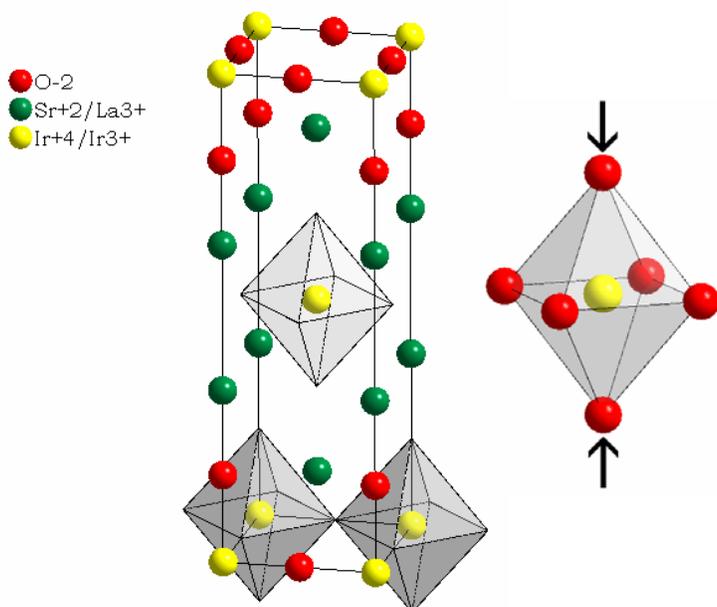


Figura 15. Celda unitaria que representa al sistema cristalino $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ bajo las consideraciones de la simetría $I4_1/mmm$. Por comodidad sólo se muestra la celda unitaria (imagen izquierda) para la estequiometría $x = 0.0$, sin embargo, si se desea elucidar las demás celdas –que presentan las misma distribución– sólo se requieren modificar los parámetros de red y la posición de un oxígeno.

La imagen del lado derecho representa los puntos de flexión que tiene el octaedro de iridio. Nótese que justo por arriba de este oxígeno se tiene al catión de estroncio o de lantano.

Una vez desarrollados los refinamientos estructurales es posible observar que no existe una diferencia considerable entre ambos resultados, tanto para la simetría $I4_1/mmm$ como para la $I4_1/acd$, por lo que no es posible establecer mediante este procedimiento una conclusión tajante que sirva para definir cuál de las simetrías adoptará el sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. Y aunque resultase casi inmediato suponer que la simetría correcta para este compuesto es la descrita por el grupo espacial $I4_1/acd$, dado los experimentos de difracción de neutrones [37], se recurrió a metodologías de carácter teórico para fundamentar la preferencia de una simetría a otra.

Por otro lado, se propone que el cambio en los parámetros de celda como razón del incremento en la concentración de lantano, tanto para la simetría $I4_1/mmm$ como para $I4_1/acd$, no es significativo cuando se observa el parámetro a ó b , ya que este cambio se da en milésimas de Ångstrom; sin embargo, la disminución en el parámetro c se asocia con el hecho de que lantano al ser de menor tamaño que estroncio, y de mayor carga, ocasiona un incremento en la atracción con las entidades $[\text{IrO}_6]$. Dicha atracción generaría un acercamiento de los planos y con ello una disminución en el parámetro c . Se sugiere que esta es la razón de la disminución y no un efecto asociado con la distorsión de Jahn-Teller, pues en nuestro caso tendríamos distorsiones internas que no afectarían sustancialmente al tamaño de la celda.

IV- Análisis teórico.

En un intento de ahorrar tiempo computacional, y debido a la similitud encontrada en los patrones de difracción al realizar los análisis de Rietveld, se decidió que era suficiente analizar sólo uno de los compuestos sintetizados; la elección de la fase Sr_2IrO_4 pretende disminuir el tiempo de iteraciones computacionales ocasionadas por la inserción de un catión adicional, en este caso lantano, en posiciones intercaladas. En el caso de realizar una solución sólida, en términos computacionales, es necesario hacer uso de superceldas, es decir, repetir la celda unitaria varias veces y en una de ellas colocar lantano; por ejemplo, para el supuesto caso en donde lantano estuviese al 50 % requeriríamos de una supercelda del doble de la celda unitaria, pero para el 20 % se necesitaría una supercelda 5 veces la celda original, lo que hace prohibitivo el cálculo.

Como primera alternativa se recurrió a la paquetería Crysfire [42] que contiene los programas de indexación TREOR y DICVOL, la cual se alimenta con las señales obtenidas experimentalmente mediante la ya descrita técnica de difracción de rayos X.

Los resultados que se obtuvieron a partir de dichos programas, estandarizados por figuras de mérito [43], establecen que el sistema cristalino sí presenta simetría tetragonal, sin embargo, dichas figuras de mérito apuntan a que las características de distribución geométrica pueden asociarse con la simetría 139, tabla 10.

Tabla 10. Comparación de los parámetros de red obtenidos mediante la paquetería computacional Crysfire con aquellos extraídos del análisis de Rietveld para el sistema Sr_2IrO_4 en ambas simetrías.

| | Paquetería Crysfire | 139 (I4/mmm) | 142 (I4 ₁ /acd) |
|----------------|------------------------|-----------------|-------------------------------|
| $a = b$ (Å) | 3.8843 | 3.8834 | 5.4920 |
| c (Å) | 12.8744 | 12.8733 | 25.7666 |

Nótese que los parámetros de red obtenidos mediante este análisis conservan la característica de que tanto los parámetros a y c pertenecen al grupo espacial 139, I4/mmm, y no así al 142, I4₁/acd.

Sin embargo, hay que recordar que los resultados ofrecidos por sendos programas de indexación dependen fuertemente del número de señales ingresadas en la base de datos; desafortunadamente, cuando se integraban todas las señales frecuentemente no se conseguía una convergencia en los resultados que tuviesen congruencia con el sistema estudiado, llegando constantemente a sistemas monoclinicos con parámetros de red excesivamente grandes.

Un criterio adicional con el que se intentó discriminar entre los grupos espaciales ya mencionados, fue el criterio de ausencias sistemáticas. Mediante un proceso de indexación se logró obtener el valor de los diferentes hkl , tabla 11, y con ello se estableció que la condiciones de reflexión apuntan a que la descripción del Sr_2IrO_4 es mediante $I4/mmm$, tabla 12.

Tabla 11. Análisis del patrón de difracción de rayos X para la fase Sr_2IrO_4 en términos de los valores hkl . Los valores mostrados corresponden tanto con los valores experimentales como con los calculados.

| | hkl | 2 theta (observado) | 2 theta (calculado) | $d\ hkl$ (observado) | $d\ hkl$ (calculado) |
|----|-------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 0 0 2 | 13.739 | 13.730 | 6.4398 | 6.4442 |
| 2 | 0 1 1 | 23.910 | 23.912 | 3.7186 | 3.7183 |
| 3 | 0 0 4 | 27.650 | 27.662 | 3.2235 | 3.2221 |
| 4 | 0 1 3 | 31.022 | 31.017 | 2.8803 | 2.8809 |
| 5 | 1 1 0 | 32.577 | 32.585 | 2.7463 | 2.7457 |
| 6 | 1 1 2 | 35.509 | 35.509 | 2.5260 | 2.5260 |
| 7 | 0 0 6 | 42.039 | 42.028 | 2.1475 | 2.1481 |
| 8 | 0 2 0 | 46.747 | 46.744 | 1.9416 | 1.9417 |
| 9 | 0 2 2 | 48.960 | 48.953 | 1.8589 | 1.8591 |
| 10 | 1 2 1 | 53.172 | 53.174 | 1.7212 | 1.7211 |
| 11 | 1 1 6 | 54.186 | 54.168 | 1.6913 | 1.6918 |
| 12 | 0 1 7 | 55.152 | 55.162 | 1.6639 | 1.6637 |
| 13 | 0 0 8 | 57.174 | 57.126 | 1.6098 | 1.6110 |
| 14 | 0 2 6 | 64.680 | 64.655 | 1.4399 | 1.4404 |
| 15 | 1 1 8 | 67.326 | 67.332 | 1.3896 | 1.3895 |
| 16 | 2 2 0 | 68.269 | 68.261 | 1.3727 | 1.3729 |
| 17 | 0 1 9 | 69.961 | 69.961 | 1.3436 | 1.3436 |
| 18 | 0 3 1 | 73.471 | 73.460 | 1.2878 | 1.2880 |

Tabla 12. Análisis de las condiciones de reflexión cuando la simetría corresponde con la 139 I4/mmm.

| | 0 k l (k+l=2n) | h 0 l (l+h=2n) | h k 0 (h+k=2n) | h h l (l=2n) | h k k (h=2n) | h k h (k=2n) | h 0 0 (h=2n) | 0 k 0 (k=2n) | 0 0 l (l=2n) |
|-----------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|
| h k l (observados) | 0 1 1 | No aparecen h k l asociados | 1 1 0 2 2 0 | 112 116 118 | No aparecen h k l asociados | 1 2 1 | No aparecen h k l asociados | 0 2 0 | 0 0 2 |
| | 0 1 3 | | | | | | | | 0 0 4 |
| | 0 2 2 | | | | | | | | 0 0 6 |
| | 0 1 7 | | | | | | | | 0 0 8 |
| | 0 2 6 | | | | | | | | |
| | 0 1 9 | | | | | | | | |
| | 0 3 1 | | | | | | | | |
| | 0 2 8 | | | | | | | | |

La principal razón por la que se excluyó del análisis de los $h k l$ al grupo espacial $I4_1/acd$, es por que en la condición de reflexión que hace referencia al $0 0 l$ se necesita cumplir la condición $l = 4n$, y lo que se puede observar es que los $h k l$ experimentales se satisfacen mediante $l = 2n$ (condición que aplica solamente en el caso del grupo espacial $I4/mmm$).

Dada esta disyuntiva se empleó el programa WIEN2k [44] para valorar la energía de las celdas unitarias generada para cada simetría. Inicialmente, se alimentó el programa con las posiciones atómicas descritas con la simetría $I4/mmm$ y una vez calculada su energía se permitió que el oxígeno del plano xy , oxígeno de coordenadas (0.5, 0, 0), tuviese libertad de movimiento con la restricción de que el ángulo resultante respecto a su posición original no excediese los 9° .

El ligero desplazamiento del oxígeno da como resultado la aparición de una fuerza, que actuando sobre él, encamina al cálculo a un mayor desplazamiento, por lo que al permitir una relajación completa, este oxígeno cambia de posición siendo ahora sus coordenadas (0.5, 0.08534, 0); este cambio en la posición, tabla 13, equivale a una rotación en el octaedro de 9.6859° , figura 16.

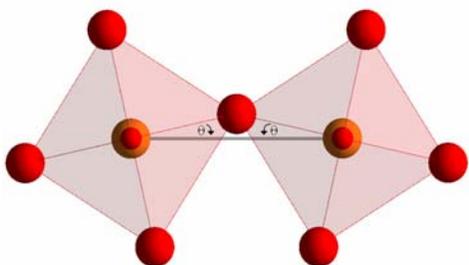


Figura 16. Ángulo de distorsión, θ , ocasionado por el relajamiento del oxígeno del plano xy ; dicha distorsión rompe la simetría del grupo espacial $I4/mmm$. θ corresponde a 9.6859° .

Tabla 13. Posiciones atómicas de la celda 139, $I4/mmm$, así como las posiciones resultantes del relajamiento del oxígeno de coordenadas (0.5, 0, 0).

| | $I4/mmm$ (139) | Posiciones resultantes. |
|----|----------------|-------------------------|
| Ir | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 |
| Sr | 0, 0, 0.35340 | 0, 0, 0.34976 |
| O1 | 0, 0, 0.16214 | 0, 0, 0.16014 |
| O2 | 0.5, 0, 0 | 0.5, 0.08534, 0 |

Otra forma de observar la distorsión, y que tiene mayor relación con las posibles interacciones de orden magnético, es el ángulo que se genera entre Ir-O-Ir, el cual puede calcularse geoméricamente con el desplazamiento del oxígeno, resultando que el ángulo es de 160.628° . Nótese que este ángulo difiere en un 0.459 % de aquél obtenido mediante el refinamiento estructural de Rietveld para la simetría $I4_1/acd$, 161.37° , tabla 7.

Sí se parte de los datos mostrados en la tabla 13 y se elucida la estructura de esta nueva celda, se observa que el desplazamiento es considerable, causándose una disminución en la simetría, figura 17.

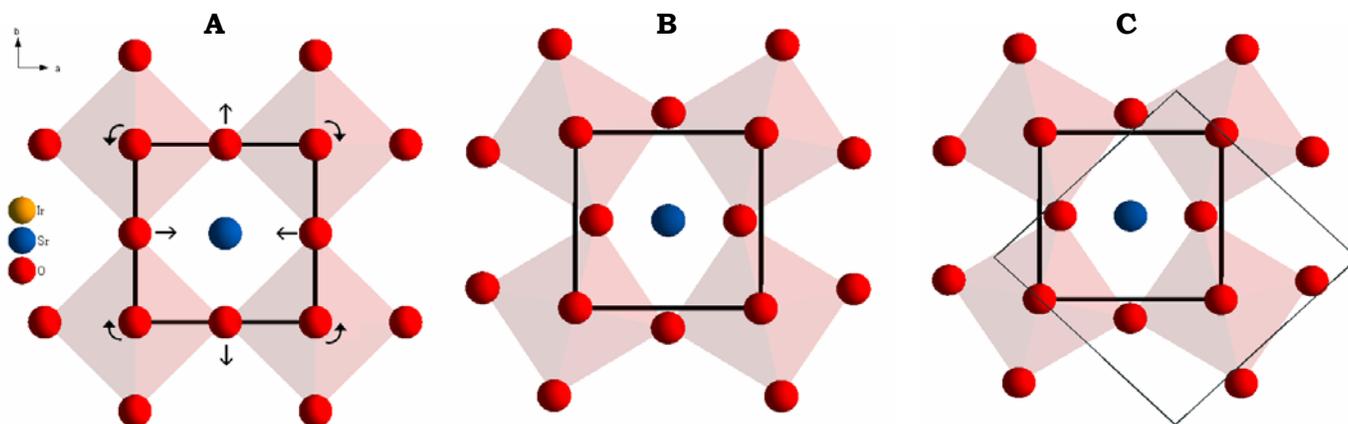


Figura 17. A) Celda unitaria definida por la simetría $I4/mmm$, 139; el oxígeno con posición (0.5, 0, 0) fue liberado de su restricción simétrica ya que sobre él se ejercen fuerzas internas que ocasionan la distorsión del octaedro de iridio conllevando a la ruptura de la simetría. Obsérvese que los octaedros giran en direcciones opuestas. B) Celda unitaria resultante de permitir relajamiento sin restricciones para el átomo de oxígeno, situado en el plano xy ; dos de los oxígenos, situados paralelamente, se salen de los límites establecidos por los parámetros de red, mientras que los otros dos se mueven de forma inversa, introduciéndose en el interior de la celda. C) Comparación de celda unitaria resultante del cálculo de minimización energética, frente a la celda unitaria del grupo espacial 142. La línea delgada representa los límites de los parámetros de red en la simetría $I4_1/acd$.

Finalmente, la diferencia energética entre la celda unitaria con simetría $I4/mmm$ y la estructura resultante de la distorsión- distorsión que genera la simetría $I4_1/acd$ - es de 0.5944 eV por celda unitaria, o bien, 13.688 kcal/mol-celda.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

De este tipo de análisis se obtienen datos relacionados con el valor de la resistencia considerando la geometría específica de cada muestra. En esta parte se reportan valores de la resistividad como función de la temperatura en el intervalo de 15 a 300 K y nos referiremos solamente a aquellos sistemas que hemos considerado de una sola fase.

$$\rho = \frac{A}{l} R$$

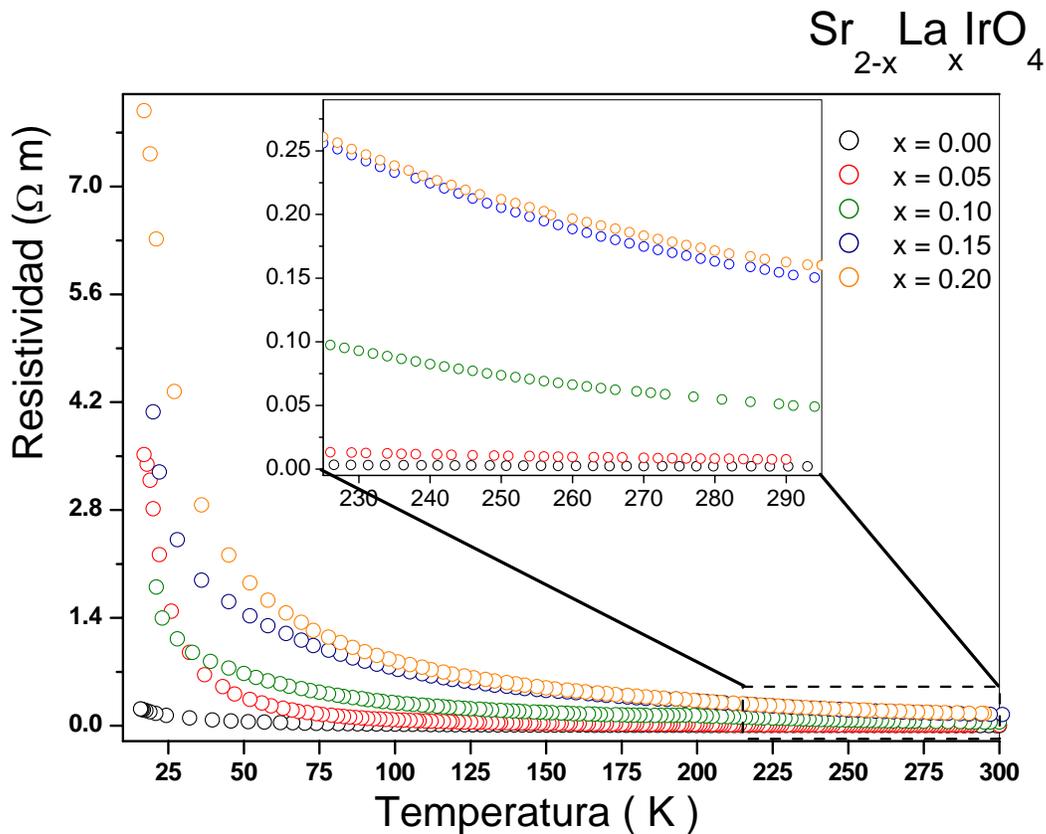
Como se mencionó en el capítulo anterior, las muestras fueron cortadas en forma de paralelepípedo y se alimentó una corriente en la base de éste, registrando la caída de potencial eléctrico en un par de electrodos que rodean al poliedro, siendo l la distancia entre las cintas de pintura de plata. En la ecuación anterior ρ es la resistividad en Ωm , R la resistencia en Ω , A el área transversal y l la longitud entre los contactos, estas últimas en metros cuadrados y metros respectivamente. Los factores geométricos para el cociente de área y longitud, que nos permiten el cálculo de resistividad en cada fase se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Análisis geométrico para cada muestra en función de las dimensiones de su correspondiente paralelepípedo (datos mostrados en la tabla 2). Las unidades de A son m^2 mientras que las de l y el cociente A/l se muestra en m.

| Muestra (x) $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ | A (10^{-6}) | l (10^{-3}) | A/l (10^{-3}) | Muestra (x) $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ | A (10^{-6}) | l (10^{-3}) | A/l (10^{-3}) |
|--|----------------------|----------------------|------------------------|--|----------------------|----------------------|------------------------|
| 0.000 | 2.7606 | 1.219 | 2.264 | 0.150 | 3.1863 | 1.295 | 2.460 |
| 0.050 | 1.0153 | 1.572 | 0.646 | 0.200 | 0.7240 | 1.076 | 0.673 |
| 0.100 | 3.334 | 0.989 | 3.371 | --- | --- | --- | --- |

Ahora bien, al graficar el comportamiento eléctrico en términos de la resistividad como función de la temperatura en el intervalo de 15 a 300 K, gráfica 3, para los sistemas sinterizados con las estequiometrías $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.2 , en $Sr_{2-x}La_xIrO_4$, podemos

observar que el valor neto de la resistividad disminuye conforme se incrementa la concentración de lantano, y disminuye la correspondiente de estroncio.



Gráfica 3. Comportamiento de la resistividad como función de la temperatura en el intervalo de 15 a 300 K para sistemas compuestos en forma única por la fase $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

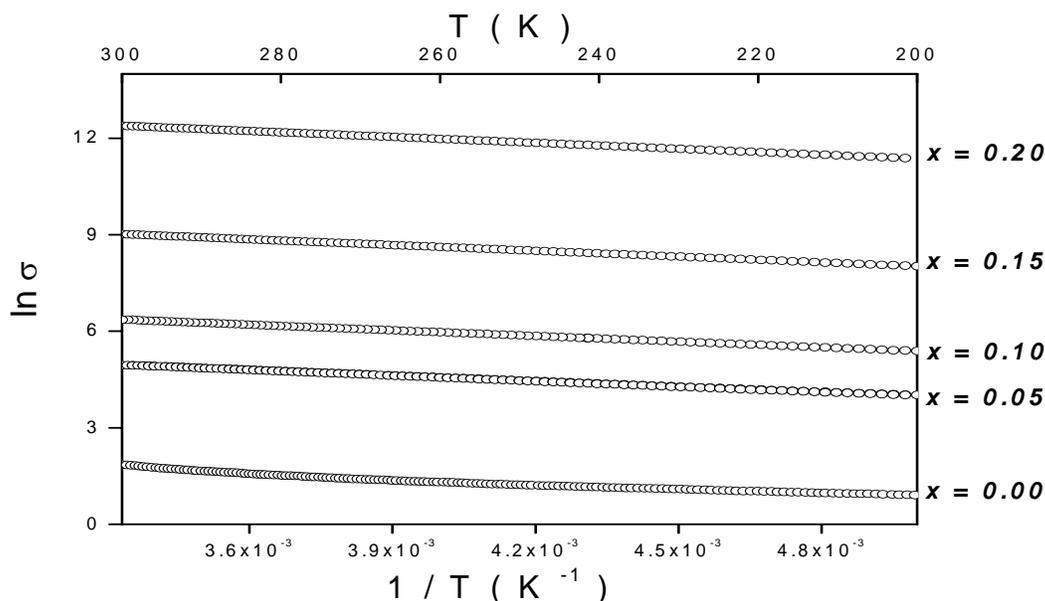
Por la forma de estos gráficos, resultaría inmediato pensar en algún comportamiento de tipo aislante con una energía de activación tipo Arrhenius, pero al realizar un análisis de este tipo en todo el intervalo de temperaturas para las diferentes muestras encontramos que no es posible hacer un ajuste que cubra todo el intervalo; en su lugar se observa que mientras la temperatura es más baja el comportamiento parece alejarse más del ajuste para un proceso térmicamente activado, como el descrito por la ecuación de Arrhenius, gráfica 4.

El modelo de Arrhenius [45-47], mejor conocido en los procesos de la cinética química, establece la siguiente variación de la conductividad respecto a la temperatura; recuérdese que la conductividad, σ , es inversa a la resistividad, ρ .

$$\sigma = Ae \left(-\Delta E / kT \right)$$

Nótese que esta ecuación es la representación clásica de la ley de Arrhenius, con la consideración de que en el ámbito eléctrico ΔE representa la energía de activación necesaria

para ocasionar conducción, y que en nuestro caso sería indicativo de la presencia de una brecha que separa a los portadores de carga de un estado de localización electrónica (de valencia) de los estados de conducción, y que ahora estos estados son accesibles vía excitación térmica. De las rectas mostradas en la gráfica 4 es posible obtener el valor de la pendiente mediante un análisis lineal, y a su vez de cada una de las pendientes obtener el valor de la energía de activación, tabla 15.



Grafica 4. Análisis tipo Arrhenius para las fases: $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ con x variable. En la gráfica se muestra el logaritmo natural de la conductividad *versus* (eje inferior) el inverso de la temperatura. Obsérvese que el intervalo de temperatura de temperatura del cual se extrajeron los datos corresponde a altas temperaturas (eje superior).

Tabla 15. Análisis lineal tipo Arrhenius de la resistividad como función de la temperatura en el intervalo de 200 a 300 K.

| Muestra (x) $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | m (K) | ΔE (J/mol) | Muestra (x) $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | m (K) | ΔE (J/mol) |
|---|-------------|--------------------|---|-------------|--------------------|
| | | ΔE (eV) | | | ΔE (eV) |
| 0.000 | - 542.35156 | 4509.2736 | 0.150 | - 598.43573 | 4975.5742 |
| | | 0.0468 | | | 0.0516 |
| 0.050 | - 575.58543 | 4785.5899 | 0.200 | - 613.08552 | 5247.0343 |
| | | 0.0496 | | | 0.0545 |
| 0.100 | - 586.36580 | 4875.2211 | --- | --- | --- |
| | | 0.0509 | | | |

De dichos resultados podemos concluir que el material va incrementado el valor de la brecha conforme se aumenta la cantidad de lantano en la red; dicho cambio en las propiedades eléctricas puede asociarse con la presencia de iridio trivalente, ya que al existir este catión de configuración $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^6$ en coordinación octaédrica de bajo espín, propicia una configuración que puede pensarse más estable con respecto a aquélla en la que prevalece una configuración $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^5$ en la que el movimiento de un electrón en los niveles t_{2g} resulte más facilitada con respecto a la del catión trivalente.

Sin embargo, cuando el comportamiento de la resistividad no obedece a la ley de Arrhenius, especialmente a bajas temperaturas, se asocia la energía de activación con mecanismos de conducción mediada por componentes del tipo saltos de intervalo variable, VRH (*variable range hopping*) [47-50] que son especialmente válidos en el intervalo de bajas temperaturas. Cuando los estados energéticos se localizan en la vecindad del nivel de Fermi se pueden esperar dos situaciones, que aunque regidas por la teoría de Mott, difieren en el mecanismo de interacción. La teoría de Mott [47] establece que la variación de la resistividad como función de la temperatura para sólidos aislantes es:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = -\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/s}$$

En donde s puede relacionarse con la dimensionalidad del proceso de conducción eléctrica, por ejemplo en el caso tridimensional $s = 4$; para la situación de un fenómeno bidimensional $s = 3$ y en el caso unidimensional $s = 2$. ρ_0 corresponde a la resistividad cuando $T \rightarrow \infty$ y T_0 a la energía de localización de los portadores.

Ahora bien, si se considera que el mecanismo de conducción descrito en la teoría de Mott presenta efectos que conciernen al orden topológico del material dopante, podremos establecer que si la interacción entre los electrones conlleva a un gap del tipo Hubbard, figura 18, con la sub-banda de menor energía ocupada y la de mayor energía vacía, es factible pensar que aunque la densidad de estados puede asemejarse a la de un sólido periódico, es decir, con bandas continuas y no con niveles de energía discretos, los estados que se generan por los defectos pueden localizarse por arriba de las bandas extendidas que corresponden al material ordenado. A este tratamiento se le conoce bajo el nombre de localización de Anderson y recae en la particularidad de $s = 4$ dentro de la teoría de Mott [51].

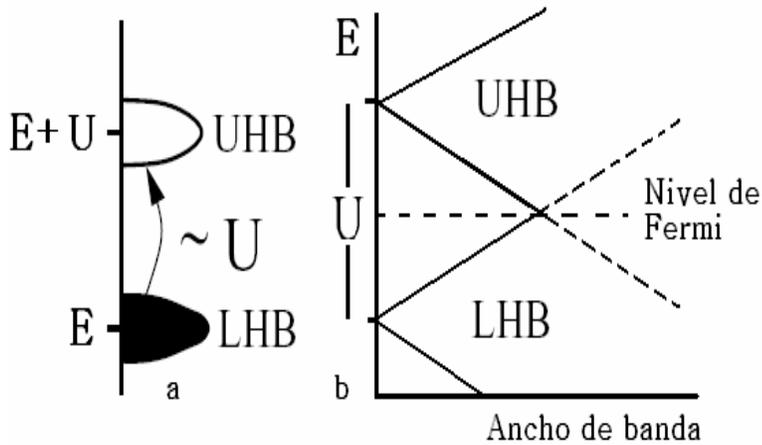
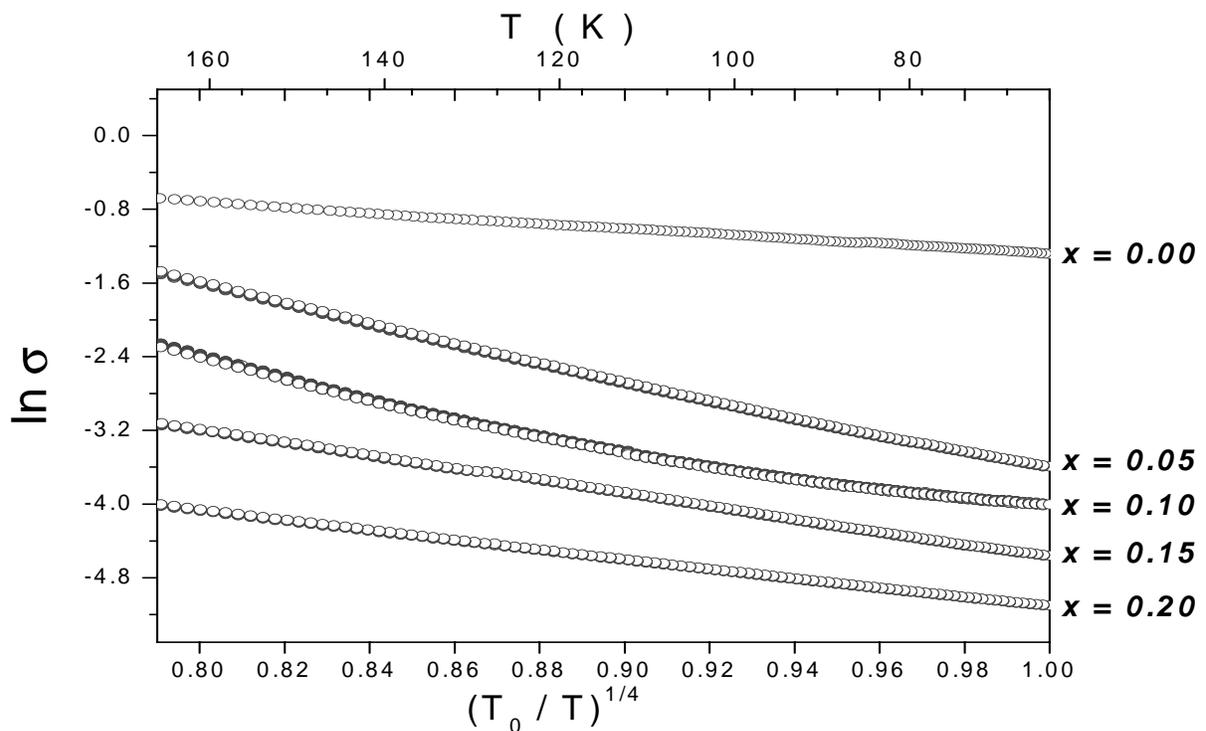


Figura 18. a) Sub-bandas de Hubbard; LHB y UHB corresponden con el nivel de menor energía y mayor energía respectivamente; el término $U = I - A$ está descrito según el modelo de Hubbard, en donde I corresponde con la energía de ionización mientras que A es la afinidad electrónica.

b) Traslape de bandas propiciando un estado metálico cuando el ancho de banda excede a la U de Hubbard.

Si se intenta correlacionar nuestros resultados experimentales a bajas temperaturas con la teoría de Mott en $s = 4$, se encuentra que la correlación resulta mejor que cuando se utiliza un modelo del tipo Arrhenius para el intervalo de temperaturas señalado, gráfica 5.

Las líneas mostradas en la gráfica 5 sugieren que el mecanismo de conducción, en el régimen de bajas temperaturas, puede ser establecido mediante VRH, y especialmente logramos observar que el material con menor pendiente, es decir, el de comportamiento menos aislante corresponde a la fase libre de lantano.



Grafica 5. Estudio bajo la teoría de Mott con la particularidad en $s = 4$. El análisis es realizado en el intervalo de temperatura de 60 a 160 K, con T_0 equivalente a 160 K.

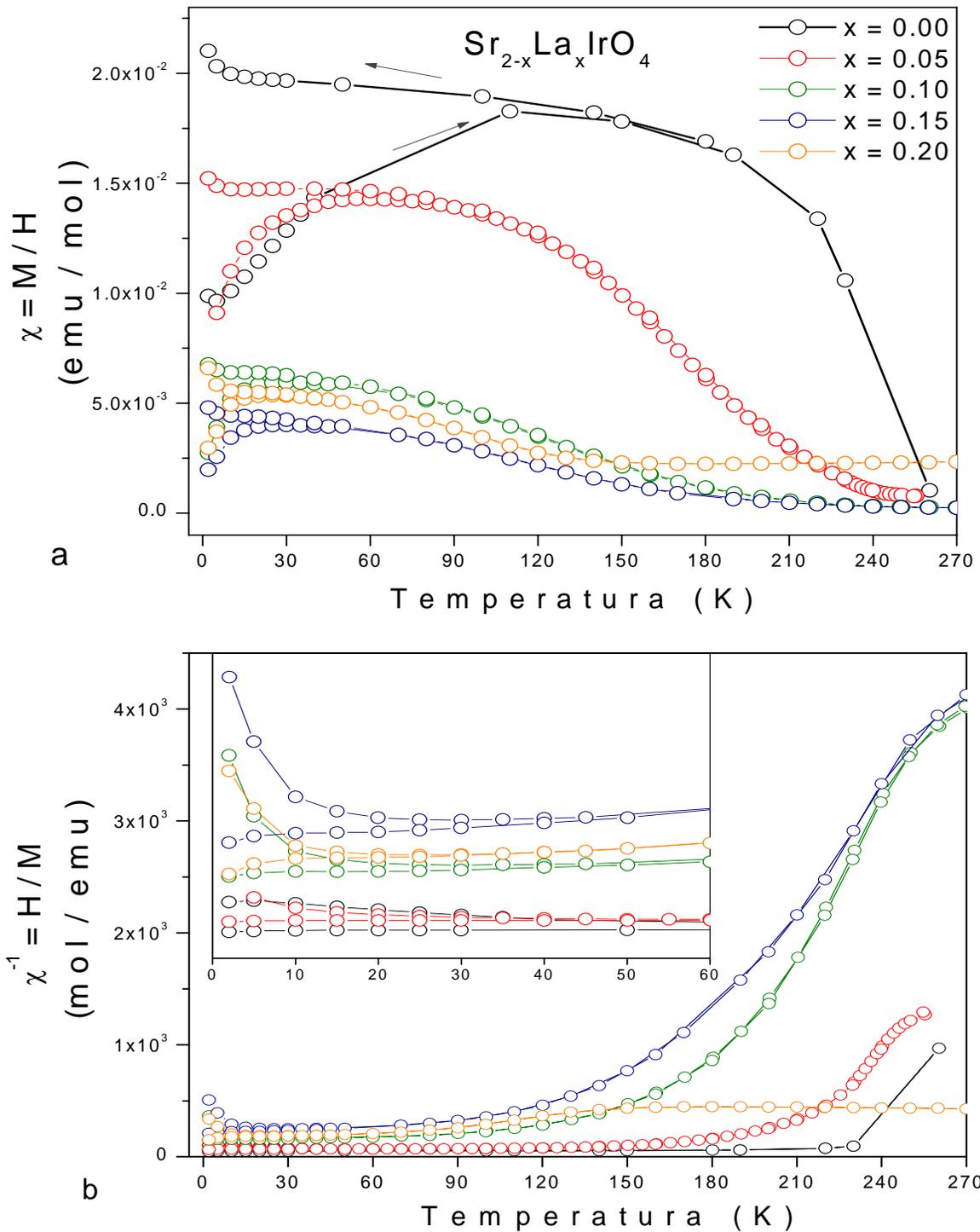
PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Como se ha mencionado en la parte introductoria de este trabajo, el comportamiento magnético que muestran los óxidos de los elementos del grupo del cobalto ha resultado con mucho, ser muy variado y de una riqueza de fases electrónicas [52] que apenas era imaginable por quienes concebían los modelos de interacción magnética. Como se sabe, entre las propiedades que se pueden medir directamente existen aquéllas que están íntimamente relacionadas con la estructura electrónica de los sistemas bajo medición, entre éstas se encuentran las mediciones a baja temperatura del calor específico, las medidas magnéticas y los resultados conjugados (termopotencia eléctrica) de las medidas del transporte eléctrico también en bajas temperaturas.

En esta parte del trabajo se da cuenta de los resultados de las mediciones de momento magnético como función de la temperatura en el intervalo de 2 a 300 K para aquellas fases que a la luz del estudio estructural han sido consideradas como fases puras. Adicionalmente, con el propósito de caracterizar a mayor profundidad el comportamiento magnético, observamos la variación de la magnetización como función de la temperatura con campos aplicados de 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 Tesla (T). Posteriormente, se determinaron las curvas de magnetización a 2, 5, 7, 12, 20 y 50 K, para la muestra ausente de lantano, y a 10, 50, 100 y 200 K, para la muestra $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$, con campos externos dentro del intervalo de -4.0 a 4.0 T.

De los análisis de susceptibilidad magnética se eligieron las composiciones de $x = 0.0$ y 0.15 , en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, para realizar la medida de la susceptibilidad magnética en diferentes valores de campo; el motivo de seleccionar la fase ausente de lantano es porque de esta manera se obtendrían más elementos con los cuales entender, sin que exista el factor adicionado por lantano, el comportamiento magnético del compuesto Sr_2IrO_4 . Por otro lado, en el interés de observar cómo afecta al comportamiento magnético la introducción de La en la celda cristalina, se seleccionó la muestra de $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$, ya que en las mediciones de susceptibilidad magnéticas en función de la temperatura, éste fue el compuesto con mayor contenido de lantano que mantenía un comportamiento similar al descrito por Sr_2IrO_4 . Finalmente, en las curvas de M vs. H para T constante, se eligió la fase $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$ para corroborar que, a pesar del dopaje con lantano, se mantiene un comportamiento de ferromagneto débil. En los casos de susceptibilidad magnética, gráfica 6, todas las mediciones se realizaron en la modalidad de calentamiento en ausencia de campo (ZFC), que

es la que permite mostrar de manera directa la presencia de alguna clase de ferromagnetismo, y en la modalidad de enfriamiento con campo (FC) que muestra interacciones que podrían ser pasadas por alto.



Gráfica 6. Comportamiento magnético de (a) la susceptibilidad magnética y (b) su inverso como función de la temperatura en el intervalo de 2 a 300 K aplicando un campo externo de 1.0 T. Las flechas mostradas en el gráfico 6a indican la dirección de la medición, mientras que el recuadro interno en la gráfica 6b es una ampliación del comportamiento en bajas temperaturas.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética en el intervalo de 2 a 300 K para todas las muestras con un campo externo de 1.0 T, se muestra en la gráfica 6a. De esta gráfica puede observarse que la mayoría de las muestras se comportan en forma similar exceptuando aquélla con $x = 0.2$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. El comportamiento especial de esta muestra no está plenamente entendido, pues por debajo de 120 K parece seguir la misma tendencia que el resto de las fases con menor contenido de La, pero, como puede verse de la figura 6a, por encima de 120 K parece apartarse de un comportamiento general en la dependencia de χ respecto a T. Por encima de 120 K, la alta concentración de lantano provoca, posiblemente, nuevas transiciones magnéticas ajenas a las del sistema Sr_2IrO_4 . Para evidenciar que el comportamiento de la muestra $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ es anómalo, con respecto a las demás mediciones, recurrimos a graficar el inverso de la susceptibilidad magnética contra temperatura, gráfica 6b.

En la gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética, gráfica 6b, es notorio que el comportamiento magnético de la muestra $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$, en el intervalo de altas temperaturas, aparentemente se mantiene independiente respecto a la temperatura, difiriendo del comportamiento mostrado por las demás composiciones, en las cuales el inverso de la susceptibilidad magnética sigue un patrón que puede describirse como el típico de un sistema ferromagnético. Tomándose la decisión de que, a pesar de que la muestra $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$ es la que posee un mayor contenido de lantano, no debería ser analizada en términos de magnetización en función del campo magnético, imposibilitándose la comparación con los demás compuestos; tomándose la elección de analizar el compuesto con composición $x = 0.15$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, por ser ésta la siguiente en términos de mayor cantidad de lantano, y que además, conserva el comportamiento magnético general de las fases $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$.

Las mediciones de susceptibilidad magnética como función de la temperatura se realizaron bajo la modalidad ZFC y FC. ZFC (*Zero Field Cooling*) consiste en enfriar la muestra a 2 K en ausencia de un campo magnético, y una vez alcanzada dicha temperatura, aplicar el campo magnético deseado y comenzar el proceso de calentamiento, que en nuestro caso concluyó al llegar a los 300 K; por el contrario, en FC (*Field Cooling*) se enfría el material con el campo magnético ya aplicado.

Como puede observarse en el gráfico 6a, existen dos rutas para cada muestra (indicadas por flechas) que corresponden al calentamiento (ZFC) y al enfriamiento (FC). Obsérvese que para

cualquier muestra, las trayectorias de medición son diversas, es decir, el comportamiento magnético se ve afectado por la presencia de un campo magnético externo por debajo de una temperatura característica; siendo esto indicativo de la presencia de ferromagnetismo débil.

De manera descriptiva, el comportamiento de la susceptibilidad magnética para los sistemas de composición $x = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.15 , $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, cuando se realiza ZFC, puede asociarse con una transición de orden antiferromagnético, sin dejar de lado la consideración de que el ancho de dicha transición es posiblemente causada por la existencia de espines “canteados” [35]. Por otro lado, cuando la muestra es enfriada en presencia de un campo magnético externo, en este caso 1.0 T, es factible observar que la aplicación del campo magnético externo induce a una orientación preferencial en el momento magnético, obligando al sistema a comportarse como un ferromagneto débil. Este desdoblamiento en la susceptibilidad magnética se relaciona con la presencia de interacciones tipo Dzyaloshinsky-Moriya, figura 19, las cuales provienen de un ángulo de interacción entre los momentos magnéticos atómicos [53, 54].

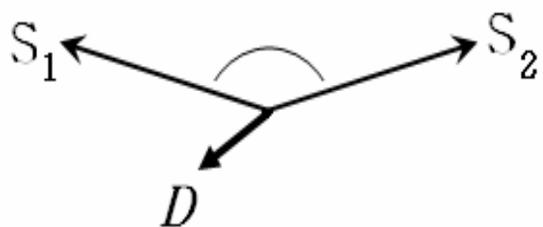


Figura 19. Diagrama que muestra la relación entre el coeficiente de interacción antisimétrica, D , y los espines S_1 y S_2 . Este diagrama refiere a la interacción de superintercambio Dzyaloshinsky-Moriya que describe el antiferromagnetismo canteado con un hamiltoniano de la forma $H = D (S_1 \times S_2)$

De forma general, lo que observamos es que en este tipo de sistemas cuando la composición corresponde a $x \leq 0.15$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, se tienen transiciones magnéticas que van de un antiferromagneto canteado a un paramagneto, y de éste a un ferromagneto [47] que ahora se manifestará por la presencia de una magnetización inducida por H . Por otra parte, la causa de que en cada composición se presente una disminución en la temperatura a la que ocurre la bifurcación entre el comportamiento de un antiferromagneto canteado (ZFC) y el ferromagneto débil (FC), así como, la disminución en el valor neto de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas, se asocia con el aumento de cationes de iridio trivalente, que en un entorno octaédrico de bajo espín, generan sistemas con $S = 0$, y que además obstruye los acoplamientos entre los cationes de iridios tetravalentes de $S = \frac{1}{2}$, figura 20.

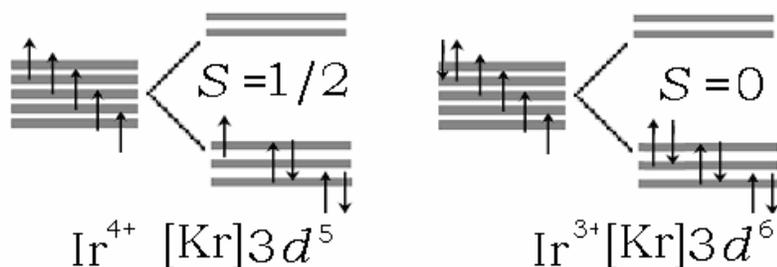


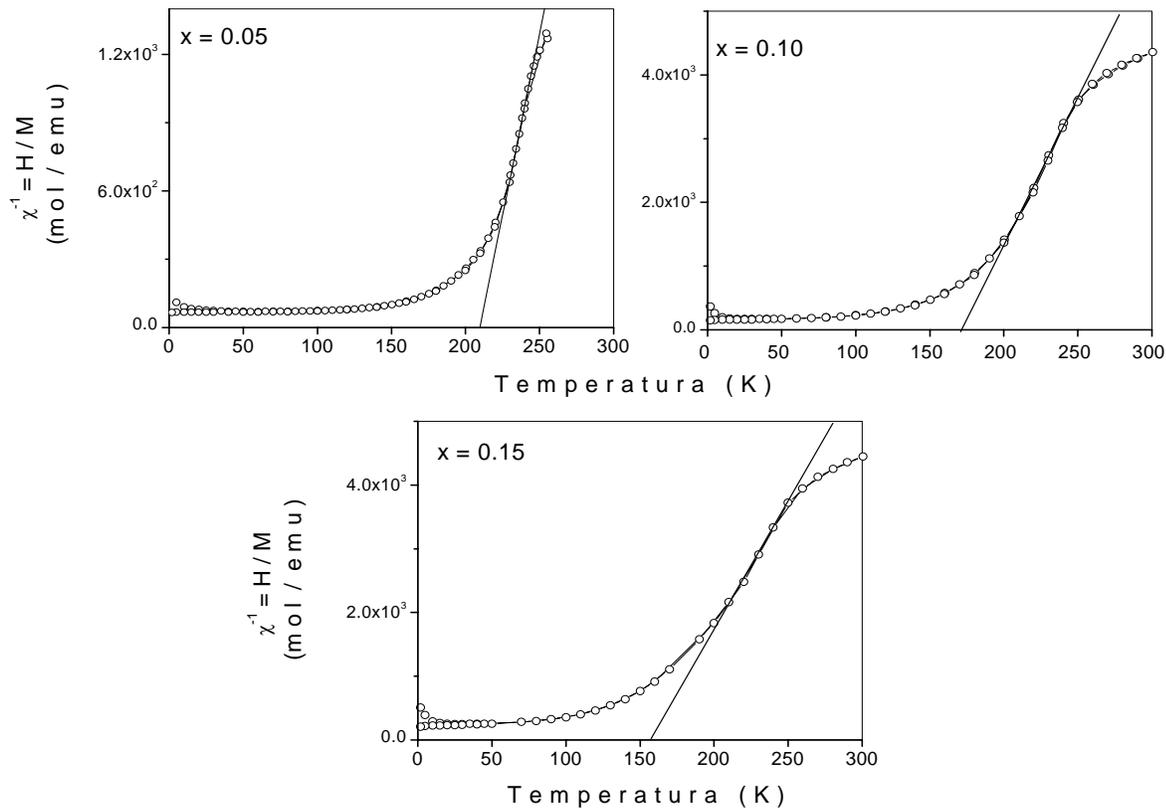
Figura 20. Representación del llenado de los orbitales para iridio tetravalente e iridio trivalente. La primera especie tiene $S = 1/2$ mientras que la segunda $S = 0$.

En el intento de cuantificar el momento magnético efectivo, en magnetones de Bohr [52], se ajustó la parte paramagnética a un modelo tipo Curie-Weiss, encontrándose una tendencia del momento magnético a disminuir conforme se incrementa la concentración de lantano; lo anterior corresponde con la expectativa de que al introducir cationes trivalente de lantano, el iridio tendería a disminuir su estado de oxidación para restituir la electroneutralidad del sistema. En la tabla 16 y gráfica 7 se muestran los resultados correspondientes al análisis Curie-Weiss, así como los análisis gráficos.

Tabla 16. Datos resultantes del análisis magnético bajo el análisis tipo Curie-Weiss; los valores mostrados fueron obtenidos para las muestras $x = 0.05, 0.10$ y 0.15 , $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, y la razón de no presentar valores asociados al compuesto ausente de lantano es porque experimentalmente la recolección de datos fue insuficiente en dicho intervalo de temperaturas.

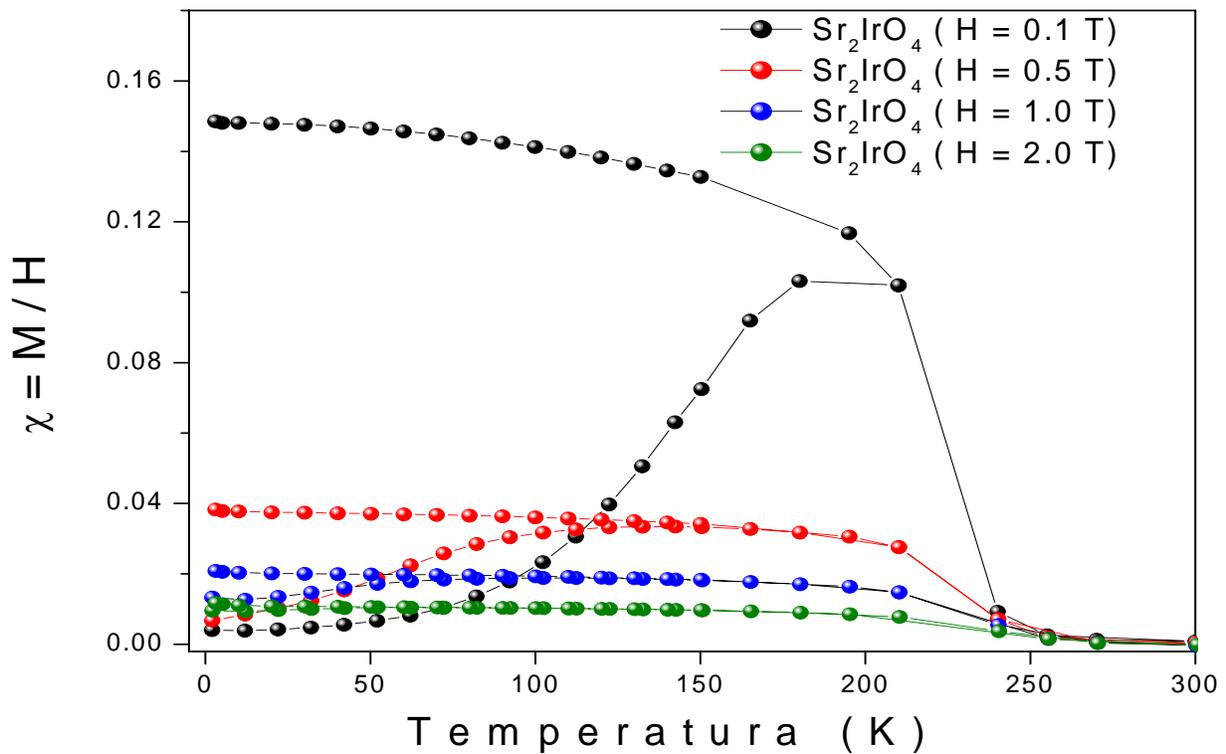
| Muestra (x) $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ | θ [K] | C [K] | μ_B |
|---|--------------|--------|---------|
| 0.05 | 209.64 | 0.0312 | 0.4995 |
| 0.10 | 161.92 | 0.0268 | 0.4631 |
| 0.15 | 156.68 | 0.0251 | 0.4478 |

El comportamiento de la susceptibilidad magnética, cuando se realizan mediciones ZFC y FC, no son exclusivas de este tipo de sistemas, por ejemplo, en las aleaciones Cu-Mn, Fe-Al y Ni-Mn, descritas por P. A. Beck, se observa la misma bifurcación en el comportamiento ferromagnético y el antiferromagnético a una temperatura fija. Beck describe este tipo de comportamientos magnéticos como la mezcla de interacciones de intercambio que se reflejan en lo que él llama mictomagnetismo [55].



Grafica 7. Análisis lineal del comportamiento de la susceptibilidad magnética cuando se gráfica su inverso en función de la temperatura. La línea que corta a cada gráfico representa el ajuste Curie-Weiss en cada composición dentro de la zona que describe a la parte paramagnética.

En lo que corresponde a los estudios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, cuando se aplican diferentes campos magnéticos para el compuesto Sr_2IrO_4 , gráfica 8, se cree que la razón de que el valor en la susceptibilidad magnética disminuya conforme se incrementa el campo magnético externo, es por el hecho de que, a pesar de que el campo externo aumenta y podría orientar un mayor número de momentos magnéticos (los resultantes de los espines cantedos), tal fenómeno no ocurre porque este momento resultante es muy débil y la orientación de estos no es proporcional al incremento en el valor de H . Por la naturaleza misma de la susceptibilidad, $\chi = M/H$, la magnetización no está creciendo como lo hace el campo externo; no se tiene la misma respuesta que en el caso de los momentos magnéticos libres o correlacionados (del estado ferromagnético) y el cociente disminuirá conforme se incremente el valor de H . Esta es una de las condiciones que definen la naturaleza de un ferromagneto débil. Podría decirse que existe un valor de saturación de la magnetización en el caso de los ferromagnetos débiles, como existe en los ferromagnetos convencionales; una vez conseguida esta saturación se tiene el valor más alto de la magnetización, M , aunque el campo externo esté incrementado.

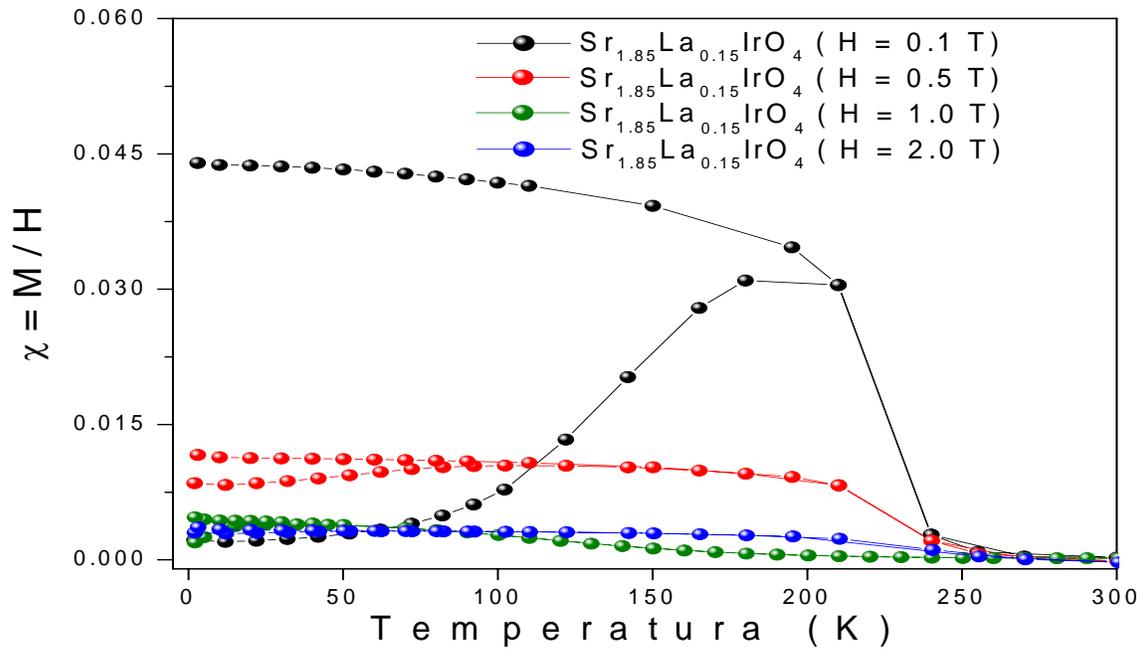


Grafica 8. Comportamiento de la susceptibilidad magnética para el compuesto carente de lantano Sr_2IrO_4 conforme se varía la temperatura en el intervalo de 2 a 300 K; las mediciones se realizaron a diferentes campos magnéticos externos.

Cuando analizamos los gráficos anteriores para la zona en la que ocurre la bifurcación entre el comportamiento de ferromagneto débil y el antiferromagneto cantedo, encontramos que, al irse incrementando el campo externo la temperatura a la cual ocurría dicha bifurcación se hace cada vez menor. Una imagen de este comportamiento puede conseguirse en la ruta de ascenso térmico, asociando un arreglo antiferromagnético de los momentos resultantes de los espines cantedos. Lo que hacen el campo magnético externo y la temperatura es romper con este acoplamiento antiferromagnético para que los momentos magnéticos se ordenen ahora ferromagnéticamente; con un poco más de temperatura, este mismo estado de arreglo ferromagnético es nuevamente roto en la temperatura de Curie, para tener ahora un estado magnético carente de orden como es el estado paramagnético.

De lo anterior se puede también decir que el acoplamiento antiferromagnético que prevalece hasta conseguir la magnetización de saturación, es también muy débil, tan débil, que puede ser desacoplado por la influencia del campo magnético externo (este es un proceso que difícilmente puede observarse en un auténtico ferromagneto).

Por otro lado, al observar los gráficos de susceptibilidad magnética a diferentes campos para la muestra $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$, gráfica 9, es posible contemplar una similitud en el comportamiento respecto con aquel de la fase Sr_2IrO_4 .

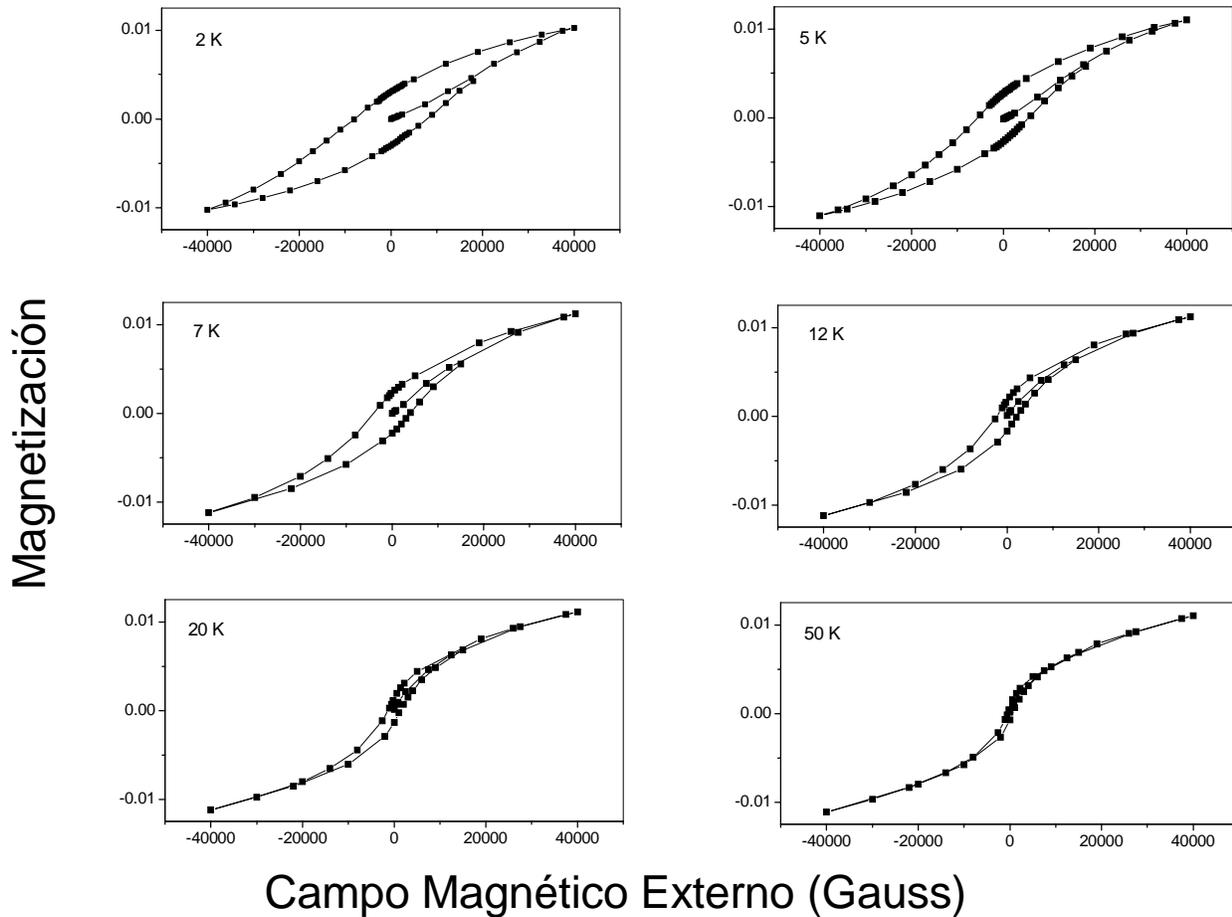


Gráfica 9. Comportamiento de la susceptibilidad magnética para la fase $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$ conforme se varía la temperatura en el intervalo de 2 a 300 K; las mediciones se realizaron a diferentes campos magnéticos externos.

En esta gráfica se puede observar que en las fases en donde se sustituye estroncio por lantano, sin exceder el límite $x \leq 0.15$ en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, se mantiene el comportamiento general de las propiedades magnéticas, por lo que se conserva la característica de un ferromagneto débil aún en este nivel de dopaje, sin excluir el hecho de que al aumentar la concentración de lantano disminuye el valor en la susceptibilidad magnética total debido a la disminución de cationes tetravalentes de iridio, teniéndose ahora más $\text{Ir}^{3+} [\text{Xe}] 5d^6$, que en bajo espín presenta $S = 0$.

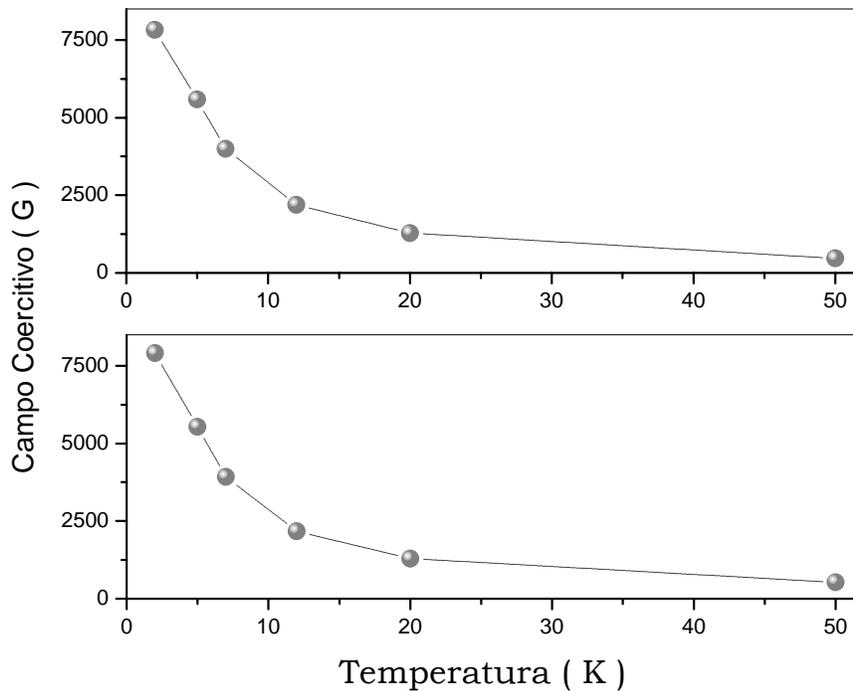
Con la finalidad de observar y confirmar la existencia de un material ferromagnético se midió la magnetización en función del campo aplicado en el intervalo de -4.0 a 4.0 T. Particularmente, para la fase Sr_2IrO_4 , las mediciones se realizaron a 2, 5, 7, 12, 20 y 50 K pues en la determinación de la susceptibilidad magnética aparece un pequeño cambio en el comportamiento a bajas temperaturas; mientras que la fase $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$, en la que el comportamiento es más homogéneo, las mediciones se realizaron a 2, 10, 50, 100 y 200 K.

En el grupo de gráficas 10 se muestran la variación de la curva de histéresis a diferentes temperaturas, siendo notoria la disminución del área interna en cada curva conforme se incrementa la temperatura.



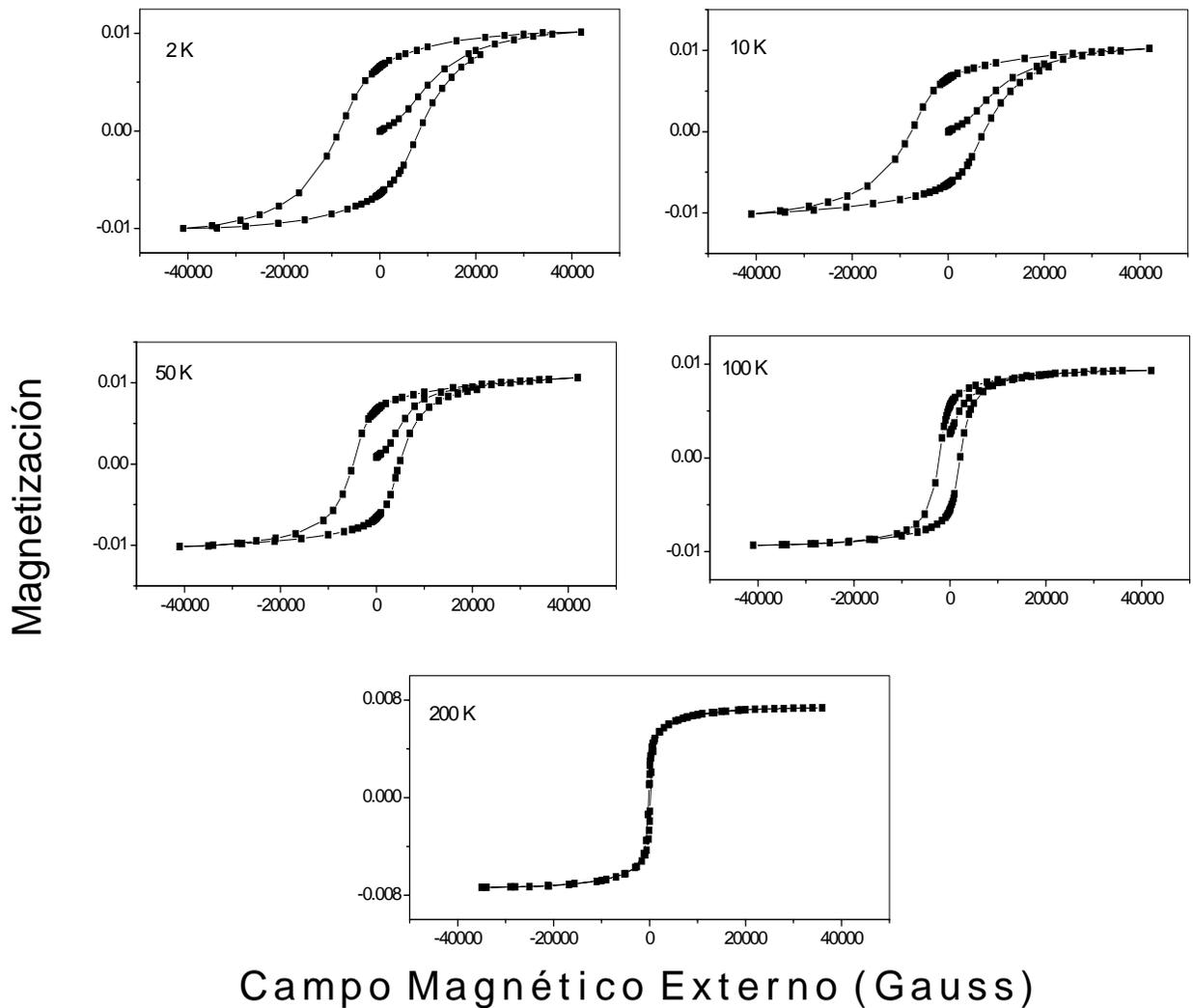
Gráfica 10. Mediciones de magnetización contra campo magnético externo para el sistema con $x = 0.0$. Las diferentes gráficas muestran la histéresis a diferentes temperaturas.

Por otro lado, si de los gráficos anteriores se extraen los valores del campo coercitivo [56], tanto positivo como negativo, y se construye una gráfica de estos valores en función de la temperatura a la cual se realizó cada medición, gráfica 11, se comprueba la existencia de un material ferromagnético, ya que al disminuir la temperatura el valor del campo coercitivo incrementa y con ello aumenta el valor de la energía necesaria para la inversión de los espines.



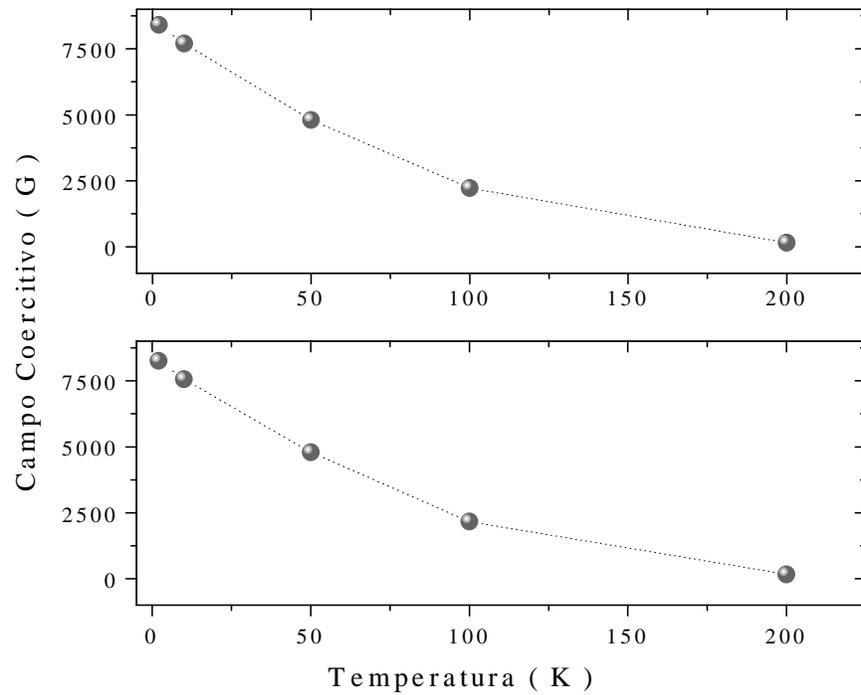
Grafica 11. Análisis de la variación en el campo coercitivo como función de la temperatura. Nótese que el valor del campo coercitivo disminuye conforme se incrementa la temperatura, lo cual refiere a un sistema del tipo ferromagneto. La gráfica superior corresponde al campo coercitivo resultante de aplicar un campo magnético externo negativo mientras que la inferior refiere al campo coercitivo cuando el campo magnético es positivo.

La magnetización como función del campo externo en el intervalo -4.0 a 4.0 T, para la muestra con $x = 0.15$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$, se muestra en el grupo de gráfica 12. La razón de realizar mediciones de magnetización como función del campo externo a temperaturas elevadas para esta muestra, es para corroborar que la fase se comporta claramente como un ferromagneto. Adicionalmente, como en el análisis de susceptibilidad magnética no se contempla una variación en el comportamiento en la zona de bajas temperaturas, no fue necesario elaborar un análisis tan detallado en este intervalo.



Grafica 12. Mediciones de magnetización contra campo magnético externo para el sistema con $x = 0.15$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. Las diferentes gráficas muestran la histéresis a diferentes temperaturas.

Con los gráficos anteriores es posible corroborar que el campo coercitivo disminuye, y con él el área de las curvas de histéresis, en relación al incremento de la temperatura [57]. De igual manera que en el caso de la muestra Sr_2IrO_4 , si se grafican los valores del campo coercitivo se observa que este campo, tanto en campos negativos como positivos, gráfica 13, encontraremos que el sistema conserva su naturaleza de ferromagneto aún cuando se tiene una considerable concentración de lantano.



Grafica 13. Análisis de la variación en el campo coercitivo como función de la temperatura. Nótese que el valor del campo coercitivo disminuye conforme se incrementa la temperatura, lo cual refiere a un sistema del tipo ferromagneto. La gráfica superior corresponde al campo coercitivo resultante de aplicar un campo magnético externo negativo mientras que la inferior refiere al campo coercitivo cuando el campo magnético es positivo.

CONCLUSIONES

La primera observación que debe hacerse antes de abordar las conclusiones se refiere al aspecto estructural de la solución sólida que aquí se ha estudiado. Se ha hecho un esfuerzo importante para discriminar la pertenencia a un grupo espacial del sistema Sr_2IrO_4 y las composiciones resultantes de la sustitución de Sr por La. Los criterios basados en los patrones de rayos X de los polvos y su refinamiento estructural, por si solos, no resultan suficientes para este propósito. Aunque en los reportes de la literatura se ha dado cabida a los dos grupos espaciales en cuestión, debe mencionarse que aquéllos que emplean difracción de neutrones parecen definitivos en cuanto a que el grupo espacial que mejor define a este sistema es $I4_1/acd$ y no $I4/mmm$. En lo que se reporta aquí, se ha intentado aportar un criterio más, que contemple la evaluación energética de ambos grupos espaciales. Por otro lado, aunque los estudios magnéticos que se han realizado en este sistema son muy confiables y detallados, no han aportado el elemento que incline la balanza a favor de uno u otro grupo espacial. Se propone que la simulación de las propiedades magnéticas (que se realizará como sistema de prueba de una opción de cómputo de WIEN2k) podrá aportar elementos adicionales de criterio para este problema.

Concluido el presente trabajo teórico y experimental, fue posible generar las conclusiones enumeradas a continuación:

1. Es posible obtener, bajo el criterio y limitaciones que brinda la difracción de rayos X en polvos, el sistema Sr_2IrO_4 libre de impurezas basándonos en reacciones que involucran iridio metálico como reactivo y no así partiendo del correspondiente óxido.
2. La disminución en la simetría de la celda unitaria ideal, grupo espacial 139 ($I4/mmm$), como razón del desplazamiento de un oxígeno, obliga a la descripción de la celda unitaria en términos de una distribución espacial basada en las restricciones del grupo espacial 142, $I4_1/acd$; dicha aseveración fue vislumbrada con la técnica de refinamiento estructural, y posteriormente, corroborada mediante cálculos teóricos. La correlación encontrada, tanto experimentalmente como por modelado computacional en el ángulo de distorsión de la unión Ir-O-Ir, así como en los parámetros de red, favorecen a la simetría $I4_1/acd$. Cabe señalar que este resultado no contraviene la restricción establecida por el factor de tolerancia de Goldschmidt ya que se mantiene la simetría tetragonal.

3. En términos estructurales, la inclusión de lantano no corrompe la descripción espacial de la fase Sr_2IrO_4 debido a la gran flexibilidad presentada por el sistema frente a la sustitución de estroncio, permitiéndonos obtener las soluciones sólidas en el intervalo $0.0 \leq x \leq 0.2$ para el sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$. Dicha inclusión puede observarse mediante un cambio sistemático en el valor de los parámetros de red.
4. Eléctricamente, es posible establecer que el comportamiento de la resistividad como función de la temperatura no puede asociarse a un solo modelo, es decir, los mecanismos eléctricos no pueden generalizarse en todo el intervalo de temperaturas siendo necesario recurrir al modelo de Arrhenius (proceso de activación térmica) para temperaturas mayores a los 200 K, y a la teoría de Mott (activación del tipo VRH) para temperaturas inferiores a los 200 K.
5. En la parte que corresponde a las altas temperaturas se observa que la introducción de lantano, ocasiona un incremento en la energía de activación, pues la adición de dicho catión en el seno de la red cristalina, obligaría a la reducción de Ir (IV) a Ir (III), impidiendo el proceso de transferencia de un electrón, ya que Ir (III) en coordinación octaédrica de bajo espín, tiene al nivel energético t_{2g} completamente lleno.
6. Análogamente con la descripción establecida en altas temperaturas, es posible asociar el comportamiento eléctrico por debajo de los 200 K, para todas las fases, a sistemas con características semiconductoras que se expresan con mayor fuerza al incrementar la concentración de lantano; sin embargo, el modelo de activación térmica de Arrhenius difiere considerablemente de los ajustes. El ajuste es mejor si se adopta la teoría de Mott para este intervalo de temperaturas.
7. El comportamiento magnético de la fase $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{IrO}_4$, que conserva la simetría del grupo espacial $I4_1/acd$, difiere notoriamente de las propiedades magnéticas mostradas por aquellos sistemas de menor concentración de La; dicha diferencia, reflejada en una considerable independencia de la susceptibilidad con respecto a la temperatura por arriba de los 150 K, lleva a pensar en la posibilidad de que a partir de dicha composición se origine una diferente interacción de los momentos magnéticos de Ir.

8. Para las fases en las que la concentración de La cae en el intervalo $0.0 \leq x \leq 0.2$, el valor de la susceptibilidad magnética disminuye de manera regular al incrementarse la cantidad de La. Lo anterior concuerda con la hipótesis de que la inclusión de La propicia la reducción de Ir (IV) a Ir (III); este último, al encontrarse en un entorno octaédrico de bajo espín, se convierte en una especie con momento de espín igual a cero, disminuyéndose así la cantidad de momentos magnéticos en la celda unitaria. Se observa también que con la disminución de cationes Ir (IV), con momento de espín $S = 1/2$, la temperatura de transición magnética ferromagneto-paramagneto, disminuye conjuntamente con el valor del momento magnético.

9. De acuerdo con los estudios de magnetización que se han realizado, la mejor descripción del comportamiento magnético del sistema $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ en el intervalo de composición $0.0 \leq x \leq 0.2$, corresponde al de un ferromagneto débil.

10. La medición de M en función de H para la fase Sr_2IrO_4 confirma lo expresado en la literatura acerca de la naturaleza magnética de la fase, pues el campo coercitivo, al incrementarse la temperatura, disminuye de manera uniforme; por otro lado, las mediciones de M en función de T presentaban una ligera discrepancia a bajas temperaturas pero en los gráficos de histéresis no aparece ninguna anomalía hasta 2 K. Extendiéndose también para el comportamiento de $\text{Sr}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{IrO}_4$.

En forma global, podemos concluir que es posible establecer la existencia de una nueva serie de fases que coinciden en la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ dentro del intervalo $0.0 \leq x \leq 0.2$. Además de que la mejor descripción cristalina del sistema Sr_2IrO_4 , y sus consecutivas fases, se da mediante el grupo espacial $142, I4_1/acd$, y no bajo las restricciones del grupo espacial $139, I4/mmm$, tipo K_2NiF_4 . Con esta descripción espacial es posible describir correctamente la presencia de interacciones magnéticas asociadas con antiferromagnetismo cantedo, o ferromagnetismo débil. En forma general, la inclusión de lantano, o bien, el incremento de iridio trivalente, se refleja en las propiedades de transporte dotando al material de características más aislantes, y magnéticamente, anulando la fuerza de las interacciones entre los momentos magnéticos.

Se considera que sería interesante continuar con el estudio de las propiedades magnéticas y de transporte para este sistema a mayores concentraciones de lantano (que podrían conseguirse con síntesis de alta presión), ya que la observación de una relativa

independencia de los valores de la susceptibilidad magnética con la temperatura puede ser reveladora de una diferente interacción de los momentos magnéticos.

Lo anterior aunado al hecho de que el magnetismo observado en metales 5d, que implican una interacción débil de los momentos magnéticos de los átomos, ayuda a comprender la situación de interacción de momentos magnéticos diluidos. Igualmente interesante resultarían las mediciones de resonancia paramagnética de espín en un intento por adentrarse en las interacciones entre los momentos magnéticos.

REFERENCIAS

- 1 Burns G., *High-Temperature Superconductivity*; Academic Press, 1992 USA, capítulo 2, páginas 9-40.
- 2 Tinkham M., *Introduction to Superconductivity*; Mc Graw-Hill, 1975 USA, capítulo 1, páginas 1-17.
- 3 Lynn J., *High Temperature Superconductivity*; Springer, 1990 USA, capítulos 1-2, paginas 1-57.
- 4 Kastner M. A., Birgeneau R. J., Shirane G., Endoh Y.; *Rev Mod. Phys.* **70** (1998) 897.
- 5 Zhang X. X., García A., Tejada J. Xin Y., Sun G. F., Wong K. W.; *Phys. Rev B.* **52** (1995) 1325.
- 6 Zhang X., Catlow C. R. A., Parker S. C., Wall A.; *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 761.
- 7 Golovenchits E. I., Sanina V. A., Levin A. A., Smolin Y. I., Shepelev Y. F.; *Phys. Solid State* **39** (1997) 1425.
- 8 Keimer B., Belk N., Bigeneau R. J., Cassanho A., Chen C. Y., Greven M., Kastner M., Aharony A., Endoh Y., Erwin R. W., Shirane G.; *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14034.
- 9 Shibata Y., Tohyama T., Maekawa S.; *Cond-mat/9811067 v1* 1998.
- 10 Bernhard C., Tallon J. L., Niedermayer Ch., Blasius Th., Golnik A., Brücher E., Kremer R.K., Noakes D. R., Stronach C. E., Ansaldo E. J.; *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14099.
- 11 He T., Huang Q., Ramirez A. P., Wang Y., Regan K. A., Rogado N., Hayward M. A., Haas M. K., Slusky J. S., Inumaru K., Zandberger H. W., Cava R. J.; *Nature* **411** (2001) 54.

- 12 Pfleiderer C., Uhlarz M., Hayden S. M., Vollmer R., Löhneysen H. V., Bernhoeft N. R., Lonzarich G. G.; *Nature* **412** (2001) 58.
- 13 Sakai H., Yoshimura K., Ohno H., Kato H., Kambe S., Walstedt R. E., Matsuda T. D., Haga Y., Onuki Y.; *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) L785.
- 14 Maeno Y., Hashimoto H., Yoshida K., Nishizaki S., Fujita T., Bednorz J. G., Lichtenberg F.; *Nature* **372** (1994) 532.
- 15 Eremin I., Manske D., Ovchinnikov S. G., Annett J. F.; *Ann. Phys.* **13** (2004) 149.
- 16 Maeno Y., Yoshida K., Hashimoto H., Nishizaki S., Ikeda S., Nohara M., Fujita T., Mackenzie A. P., Hussey N. E., Bednorz J. G., Lichtenberg F.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1405.
- 17 Mackenzie A. P., Maeno Y.; *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 657.
- 18 Rama Rao M. V., Sathe v. G., Sornaduri D., Panigrahi B., Shripathi T.; *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1989.
- 19 Walz L., Lichtenberg F.; *Acta Cryst. C* **49** (1993) 1268.
- 20 Iliev M. N., Popov V. N., Litvinchuk A. P., Abrashev M. V., Backstrom J., Sun Y. Y., Meng R. L., Chu C. W.; *Cond-mat/0408432* v1 2004.
- 21 Shannon R.; *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751.
- 22 Ovchinnikov S. G.; *Physics-Uspekhi* **46** (2003) 21.
- 23 Friedt O., Braden M., André G., Adelman P., Nakatsuji S., Maeno Y.; *Phys. Rev. B* **63** (2001) 174432.
- 24 Ropka Z., Radwanski R. J., Baran A. J.; *Physica C* **387** (2003) 262.
- 25 Mazin I. I., Singh D.; *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 733.

- 26 Noce C., Cuoco M.; *Phys. Rev. B* **59** (1999) 2659.
- 27 Lichtenberg F., Catana A., Mannhart J., Schlom D.; *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1138.
- 28 Maeno Y., Rice M., Sigrist M.; *Phys. Today* **54** (2001) 42.
- 29 Kuwabara T., Ogata M.; *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4586.
- 30 Mishonov T. M., Indekeu J. O., Penev E. S.; *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 4429.
- 31 Ishida K., Kitaoka Y., Asayama K., Ikeda S., Nishizaki S., Maeno Y., Yoshida K., Fujita T.; *Phys. Rev. B* **56** (1997) R505.
- 32 Huheey J.E., Keiter E. A.; *Inorganic Chemistry*; Oxford Press, 1977 USA, capítulo 11, páginas 411-498.
- 33 Randall J. J., Katz L., Ward R.; *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 266.
- 34 Ganguly P., Rao R.; *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 193.
- 35 Crawford M. K., Subramanian M. A., Harlow R. L., Fernandez-Baca J. A., Wang Z. R., Johnston D. C.; *Phys. Rev. B* **49** (1994) 9198.
- 36 Shimura T., Inaguma A., Nakamura T., Itoh M., Morii Y.; *Phys. Rev. B* **52** (1995) 9143.
- 37 Huang Q., Soubeyroux J. L., Chmaissem O., Sora I. N., Santoro A., Cava R. J., Krajewski J. J., Peck W. F. Jr.; *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 355.
- 38 Cava R. J., Batlogg B., Kiyono K., Takagi H., Krajewski J. J., Peck W. F. Jr., Rupp L. W. Jr., Chen C. H.; *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11890.
- 39 Cao G., Bolivar J., McCall S., Crow J. E., Guertin R. P.; *Phys. Rev. B* **57** (1998) R11039.
- 40 Jacob K. T., Okabe T. H., Uda T., Waseda Y.; *J. Alloy Compounds* **288** (1999) 188.

- 41 McDaniel C. L., Schneider S. J.; *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **75** (1971) 185.
- 42 Shirley R.; *Crysfire* Surrey University, UK, V 4.06, 2002.
- 43 Wolff P. M.; *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 243.
- 44 Blaha P., Schwarz K.; WIEN2k, *An Augmented Plane + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technologies Universität Wien, Austria 2001.
- 45 Carter S. A., Batlogg B., Cava R. J., Krajewski J. J., Peck W. F. Jr., Rupp L. W. Jr.; *Phys. Rev. B* **51** (1995) 17184.
- 46 Mott S. N.; *Metal-Insulator*, Taylor & Francis, 1990 England, capítulos 4-5, páginas 123-169.
- 47 Cox P. A.; *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, 1992 USA, capítulo 2, páginas 36-95.
- 48 Castner T. G.; *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16596.
- 49 Tsigankov D. N., Efros A. L.; *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 176602.
- 50 Belitz D., Kirkpatrick T. R.; *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 261.
- 51 Cox P. A.; *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford Press, 1987 USA, capítulo 5, páginas 134-163.
- 52 Schaak R. E., Klimczuk T, Foo M. L., Cava R. J.; *Nature* **424** (2003) 527.
- 53 Blundell S.; *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Press, 2004 USA, capítulos 1-6, páginas 1-135.
- 54 Matsubara T.; *The Structure and Properties of Matter*, Springer-Verlag, 1982 Alemania, capítulos 8-9, páginas 273-339.

- 55 Chikazumi S.; *Physics of Ferromagnetism*, Oxford Press, 1977 Reino Unido, capítulo 7, páginas 134-159.
- 56 Spaldin N; *Magnetic Materials*, Cambridge, 2003 Reino Unido, capítulo 7, páginas 73-85.
- 57 Valenzuela R.; *Magnetic ceramics*, Cambridge, 1994 Reino Unido, capítulo 4, páginas 98-182.