

Superconductores de alta Temperatura Crítica a base de Hierro

O. Rodríguez-León¹

¹ Grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia.

Resumen

El descubrimiento a principios de 2008 de una nueva familia superconductora con una $T_c \sim 26\text{K}$ en un compuesto de hierro y dopado con flúor, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, ha revivido el interés en la búsqueda de materiales superconductores con alta temperatura crítica. Su descubrimiento ha propiciado un acelerado estudio de sus propiedades superconductoras y de muchas otras propiedades físicas, dando como resultado la obtención nuevos compuestos con temperaturas críticas entre 26 – 55 K. En este artículo se pretende hacer un resumen de las principales características fisicoquímicas de dicha familia y compuestos relacionados.

Palabras claves: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, materiales superconductores, alta temperatura crítica.

Abstract

The discovery in early 2008 of a new family of superconductors with a $T_c \sim 26\text{K}$ in an iron compound and fluorine doped, $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, has revived interest in the search for superconducting materials with high critical temperature. The discovery has led to an accelerated study of superconducting properties and many other physical properties, resulting in obtaining new compounds with critical temperatures between 26 – 55 K. In this article it is intended to summarize the main physical and chemist characteristics of this family and related compounds.

Keywords: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, superconducting materials, high critical temperature.

1. Introducción

En febrero de 2008 [1] se anunció el descubrimiento de un nuevo material superconductor con una T_c de 26K en un compuesto dopado con flúor y a base de hierro $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Al ser esta una nueva familia superconductora muy diferente a las ya existentes como los cupratos [2], fuleruros [3] o MgB_2 [4], su descubrimiento ha atraído la atención de muchos investigadores y ha impulsado un exhaustivo estudio desde dicha publicación [5-51]. Un hecho distintivo de este tipo de materiales es su estructura laminar formada por láminas de LaO y FeAs (Figura 1) y la presencia de hierro en su estructura (un metal de carácter magnético). El fenómeno superconductor aparece cuando se varían las concentraciones de portadores de carga como resultado del dopado con flúor en las láminas de LaO que se encuentran espacialmente separadas de las láminas de FeAs. Los valores de T_c son sensibles a la concentración y al tipo de elementos dopantes.

El exhaustivo estudio de este nuevo tipo de materiales superconductores ha dado como resultado la obtención de diferentes familias relacionadas y que en la literatura se conocen como la tipo 1111 y la tipo 122. En la primera familia (1111) se encuentran los compuestos del tipo LnOFnPn donde Ln= Tierras raras (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, y Dy) y Pn = P, As, Bi.

La segunda familia superconductora o tipo 122 esta conformada por arseniuros ternarios y metales alcalinotérreos del tipo AFe_2As_2 donde A= Ca, Sr, Ba [5-13]. Al igual que en la familia 1111 los superconductores del tipo 122 están compuestos por laminas de FeAs formadas por tetraedros conjugados de FeAs_4 y redes de metales alcalinotérreos (figura 1). En contraste con la familia 1111, los de tipo 122 no contienen oxígeno ni tierras raras.

En la presente revisión se pretende mostrar algunas características de la estructura cristalina de las familias 1111 y 122 y métodos de síntesis (Numeral 2), sus propiedades superconductoras y magnéticas (numeral 3), propiedades de otros sistemas superconductores relacionados (Numeral 4) y por ultimo realizar una pequeña

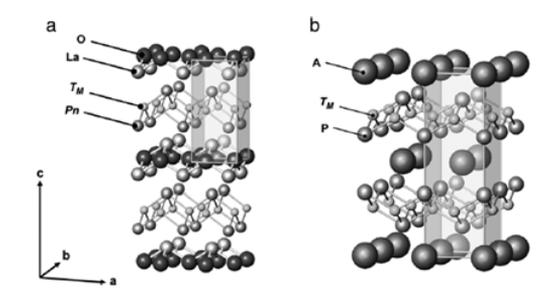


FIGURA 1. Estructuras cristalinas tetragonales de los oxinitrogenos a. LnOMPn (fase 1111) y de los arseniuros ternarios b. AFe₂As₂ (fase 122), principales estructuras de los nuevos superconductores con T_c= 26-55 K.

comparación de estas características con las de los superconductores a base de cobre (numeral 5). Para una mayor revisión de estos nuevos materiales se recomiendan otras lecturas [20,49,50,51].

2. Síntesis y estructura cristalina de las familias 1111 y 122

2.1. Métodos de Síntesis

Han sido propuestos diversos métodos para la síntesis de la familia LnOMPn-1111 y AFe₂As₂-122. Muchos de ellos difieren en los elementos de partida usados, tiempos y temperaturas de reacción, sin embargo, todos se llevan a cabo en una reacción de estado sólido. En la tabla 1 se resumen algunos métodos de síntesis. Para una mayor revisión ver [20].

2.2. Estructura Cristalina

Familia 1111

Bajo condiciones estequiométricas de síntesis la fase LnOMPn tiene una estructura laminar tetragonal (tipo ZrCuSiAs, grupo espacial P4/nmm, Z=2) [21] formada por laminas moleculares de carga opuesta de (LnO)^{δ+}/(MPn)^{δ-} a lo largo del eje c (Figura 1).

Fase	T_c^{max} K	Método – Tipo de sólido	Ref.
<i>Familia 1111</i>			
LaOFeAs	-	RFS: LaAs + FeAs + L_2O_3 (T = 1250 °C, t = 40 h), PC	[1]
LaO _{1-x} F _x FeAs, x = 0.05-0.12	26	RFS: LaAs + FeAs + L_2O_3 + LaF ₃ + La (T = 1250 °C, t = 40 h), PC	[1]
LaO _{0.99} F _{0.11} FeAs (P = 4 GPa)	43	RFS: La ₂ O ₃ + LaAs + Fe ₂ As + FeAs (T = 1250 °C, t = 40 h), PC	[14]
SmO _{0.92} FeAs	55	RFS: SmAs + Fe + Fe ₂ O ₃ + FeF ₂ (T = 1200 °C, t = 24 h), PC	[15]
SmOFeAs	-		[16]
Tb _{1-x} Th _x OFeAs, x = 0-0.2	52	RFS: TbAs + Tb ₂ O ₃ + ThO ₂ + Fe + FeAs (T = 1453 °C, t = 48 h), PC	[17]
LaOFeP	6.6	Síntesis de La + Fe ₂ O ₃ + P en Sn fundido (T = 1135 °C, t = 96 h) MC	[18]
LaO _{1-x} NiBi	4.4	RFS: LaBi + Ni + NiO (T = 800 °C, t = 10 h), PC	[19]
<i>Familia 122</i>			
SrFe ₂ As ₂	-	RFS: Sr + Fe + As (T = 1100 °C, t = 10 h), PC	[5]
Ba _{0.6} K _{0.4} Fe ₂ As ₂	38	RFS: Ba + K + Fe + As, PC	[6]
Sr _{0.8} K _{0.2} Fe ₂ As ₂	38	RFS: SrAs + KAs + Fe ₂ As (T = 750-900 °C, t = 24 h), PC	[8]
Ba _{1-x} K _x Fe ₂ As ₂ , x = 0.4, 0.5	38	RFS: BaAs + FeAs + Fe + (LaAs + K) (T = 1273 °C, t = 12 h), PC	[10]
RFS: Reacción en fase sólida, temperatura T y tiempo de reacción t.			
PC y MC: muestras policristalinas y monocristalinas respectivamente.			

TABLA 1. Algunos métodos de síntesis para las familias superconductoras a base de hierro.

Tanto la lamina LnO como la lamina MPn están formadas por redes cuadrado planares de M y O coordinados respectivamente por Pn y Ln, formando laminas de tetraedros conjugados de MPn₄ y OLn₄.

Se ha encontrado [15] una correlación entre T_c y los parámetros de red en los la familia LnOMPn: el valor de T_c decrece considerablemente con el aumento del parámetro a (Figura 2a). Este efecto es interpretado en términos de la presión química ejercida en la estructura cristalina por el uso de tierras raras y relacionado con el tamaño de sus radios iónicos, sin embargo el origen de dicha relación aun no es clara. Otra correlación interesante [22] es la existente entre T_c y el ángulo α del enlace As-Fe-As en los tetraedros de FeAs₄, encontrándose que T_c se hace máxima cuando α se acerca a 109.47° y FeAs₄ toma la forma de un tetraedro perfecto. Esta variación de α depende directamente de la tierra rara usada (Figura 2b).

Por otro lado, en la fase no superconductoras de LaOFeAs (compuestos no dopados) se ha encontrado por difracción de neutrones [23] y difracción de rayos X [24] una transición de fase estructural a una temperatura de 155K de una estructura tetragonal (P4/nmm) a una estructura ortorrómbica (Cmma). Después de dicha transición a 137K ocurre una transición de fase magnética debido a la formación de un orden de largo alcance (AFM) para los momentos magnéticos del hierro (Figura 3a).

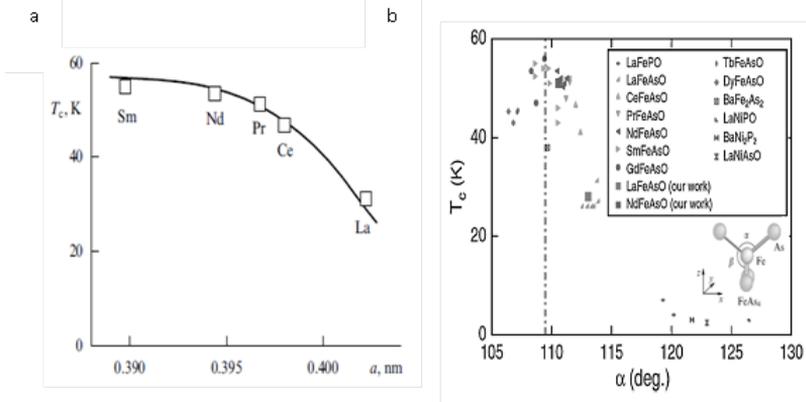


FIGURA 2. a. Relación entre T_c y el parámetro de red a para diferentes tierras raras en el compuesto LnOMPn $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ [15]. b. Relación entre T_c y el ángulo α de los tetraedros de FeAs_4 en las laminas moleculares de FeAs para diferentes tierras raras [22].

El dopado con electrones o huecos de estos compuestos suprime estas transiciones de fase ocurriendo únicamente la transición al estado superconductor.

Familia 122

Bajo condiciones normales la fase AFe_2As_2 posee una estructura tetragonal (tipo ThCr_2Si , grupo espacial $I4/mmm$) formada por láminas alternas de FeAs_4 y redes atómicas de metales alcalinotérreos A (Figura 1). Al igual que la familia 1111 los materiales parentales no superconductores (compuestos no dopados con metales alcalinos) presentan anomalías bien pronunciadas en la región de bajas temperaturas. El BaFe_2As_2 muestra anomalías [6,10,25,26] en la resistencia eléctrica, conductividad térmica y susceptibilidad magnética alrededor de 140K, que de acuerdo con datos de difracción de rayos X [25] corresponden a una transición de fase estructural de segundo orden donde la estructura tetragonal ($I4/mmm$) es distorsionada a una estructura ortorrómbica ($Fmmm$). Por otra parte estudios con difracción de neutrones [27] revelaron que dicha transición de fase estructural, en contraste con la familia 1111, esta acompañada por una transición casi simultánea a un estado anti-

ferromagnético (Figura 3b). Ninguna de estas dos transiciones se observa para los arsenuros superconductores (dopados con metales alcalinos) con el descenso de la temperatura.

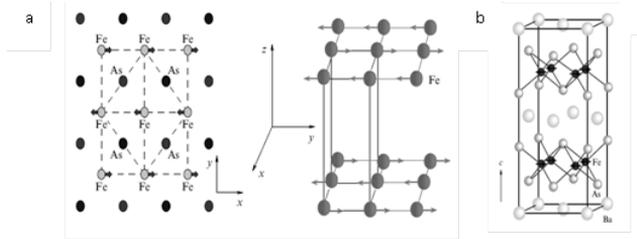


FIGURA 3. a. Ordenamiento antiferromagnético en los átomos de hierro de las laminas de FeAs para el LaOFeAs [28]. b. Estructura magnética del BaFe₂As₂ de acuerdo con datos de difracción de neutrones [27].

3. Superconductividad y magnetismo

3.1. Familia 1111

Algunos compuestos no dopados del tipo LnOMP_n no son superconductores y solo algunas fases (LaOFeP y LaONiP) muestran una transición a muy bajas temperaturas ($T_c < 6\text{K}$) al estado superconductor [29-31]; mientras que la superconductividad de alta temperatura ($T_c > 26\text{K}$) ocurre en los oxyarsenuros sometidos a un dopaje con electrones o huecos. En estos materiales el efecto superconductor aparece de dos maneras. La primera de ellas es al hacerse un dopado con electrones introduciendo flúor en las lamina de LaO como en el primer compuesto reportado LaO_{1-x}F_xFeAs [1] y donde $T_c = 26\text{K}$. Hasta la fecha la mayor temperatura crítica reportada la tiene el compuesto SmO_{1-x}F_xFeAs con una $T_c \sim 56\text{K}$, perteneciente a esta familia. La segunda forma de obtener materiales superconductores en la familia 1111 es realizando un dopado con huecos, creando vacancias en el oxígeno de las laminas de LnO (compuestos no estequiométricos de composición LnO_{1-x}FeAs con las máximas $T_c \sim 51\text{K}$ para NdO_{1-x}FeAs y $T_c \sim 55\text{K}$ para SmO_{1-x}FeAs [5]-32) o sustituyendo un ion trivalente de Ln³⁺ por uno divalente de Sr²⁺ [6]-33 (Figura 4a).

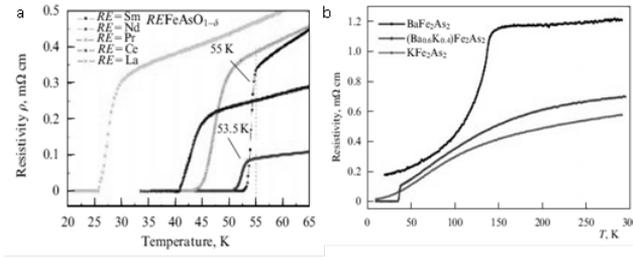


FIGURA 4. Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para los compuestos de tipo a. LnMOPn [34] y b. AFe_2As_2 [6].

Por otro lado el descubrimiento inesperado de altos valores de campos críticos B_{c2} para algunos oxyarsenuros hace que dichos compuestos puedan ser considerados para la generación de fuertes campos magnéticos. En la siguiente tabla se muestran algunos de los valores reportados en la literatura.

Compuesto	B_{c2}^{max} T	Referencia
$LaO_{0,89}F_{0,11}FeAs$	60	35
$NdO_{0,82}F_{0,18}FeAs$	~ 300	36
$LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs_{1-x}$	~ 63	37
$LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs$	~ 56	38
$SmO_{0,85}F_{0,15}FeAs$	~ 150	39
$La_{0,8}K_{0,2}O_{0,8}F_{0,2}FeAs$	~ 122	40
$SmO_{0,9}F_{0,1}FeAs$	~ 312	41

TABLA 2. Valores de B_{c2}^{max} para algunos compuestos de la familia 1111.

3.2. Familia 122

Para los compuestos del tipo AFe_2As_2 donde $A = Ca, Sr, Ba$ el estado superconductor solo se puede alcanzar por dopado con huecos, reemplazando los iones divalentes de A^{2+} ($Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) por iones monovalentes de metales alcalinos como K, Na, Cs. Hasta la fecha se han reportado T_c entre 37-38 K para los compuestos $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [8] (Figura 4b) y $Sr_{1-x}(K,Cs)_xFe_2As_2$ (Figura 5a) [11] y ~ 20 K para el compuesto $CaFe_2As_2$ dopado con sodio [42]. Sin embargo, los intentos por obtener materiales superconductores por dopado con electrones a partir de estos han sido infructuosos. Al

igual que en los sistemas 1111, se ha estudiado el efecto de la presión externa en la superconductividad en los materiales no parentales no dopados (Figura 5b). Mientras que para el material superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ la T_c decrece linealmente con el aumento de presión [43] los compuestos no dopados muestran un aumento en la T_c con el aumento de la presión externa llegando a un máximo donde dicha presión afecta la estructura cristalina del sólido y T_c comienza a disminuir [44] (Figura 5b).

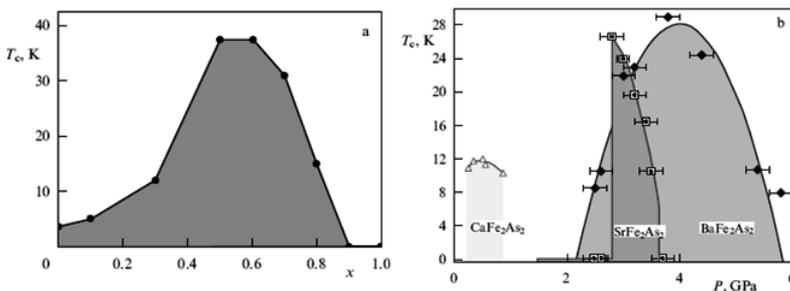


FIGURA 5. a. Dependencia de T_c con la composición para $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [11] b. Efecto de la presión externa en la superconductividad de los compuestos CaFe_2As_2 , SrFe_2As_2 y BaFe_2As_2 [44].

4. Otros sistemas superconductores Relacionados. Familias 111 y 11

El exhaustivo estudio de las propiedades de estos nuevos materiales ha conllevado al descubrimiento de nuevos sistemas superconductores a base de hierro (Figura 6). Entre ellos la fase 111 representado por el LiFeAs cuya temperatura de transición de 18K ha sido sintetizado exitosamente [45] y cuyo efecto superconductor parece venir acompañado con la no estequiometría del compuesto. Por otra parte, se ha descubierto también la superconductividad ($T_c \sim 8\text{K}$) en la fase α del seleniuro de hierro FeSe_{1-x} ($x \sim 0.12$) conocida en la literatura como la fase 11. Estos compuestos tiene una estructura laminar tetragonal formada por tetraedros conjugados de FeSe_4 , similar a las laminas de FeAs en las familias 1111,

122 y 111. La máxima T_c hallada para estos compuestos es de 27K aplicando una presión externa a las muestras [46-48].

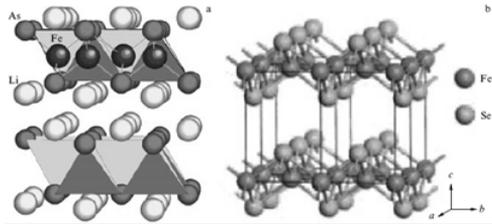


FIGURA 6. Estructura cristalina de los compuestos a. LiFeAs y b. α -FeSe.

5. Diferencias entre los superconductores a base de hierro y los cupratos

El descubrimiento de esta nueva familia superconductor hace necesario que se realice una comparación entre las propiedades de dichos materiales y los superconductores reinantes hasta la fecha; los cupratos. Existen algunas diferencias importantes: 1. Los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi para los superconductores a base de hierro están compuestos principalmente por los orbitales 3d del hierro donde todos los cinco orbitales d contribuyen para formar bandas electrónicas separadas, es decir, que los compuestos de hierro son sistemas multibandas en contraste con los sistemas monobanda formada por los cupratos. 2. El Fe^{2+} tiene una configuración $d6$ y en su coordinación tetraédrica con el arsénico o selenio, se espera que posea un espín local $S=2$, el cual favorece un ordenamiento ferromagnético o antiferromagnético, en contraste con al valor de $S=1/2$ en los cupratos. 3. Los materiales de partida (compuestos no dopados) son aislantes (tipo Mott) con carácter antiferromagnético para el caso de los cupratos, mientras que para los nuevos materiales estos son de tipo metálico con carácter antiferromagnético.

A pesar de estas diferencias existen algunas similitudes entre estos dos sistemas. 1. Poseen una estructura cristalina laminar y donde T_c es sensible a modulaciones de los tetraedros de FeAs_4 y la estructura piramidal/octaédrica de $\text{CuO}_5/\text{CuO}_6$ (específicamente la modulación de la distancia de los oxígenos apicales a los planos de CuO_2). 2. La superconductividad aparece desde un estado antiferromagnético después del proceso de dopado del material.

6. Conclusiones

El descubrimiento de estos nuevos materiales recuerda en cierta medida la emoción generada por el descubrimiento de los cupratos a finales de 1980. Tan solo un año y medio después de la publicación original en febrero de 2008 [1], donde se daba a conocer estos nuevos materiales, eran ya más de quinientas publicaciones en revistas internacionales relacionadas con estudios realizados a los superconductores a base de hierro. Esto trajo como consecuencia el descubrimiento de más familias relacionadas y de un conocimiento muy rápido de muchas de sus propiedades fisicoquímicas de las cuales podemos decir que conocemos con certeza:

1. Todos los sistemas conocidos LnOMP_n , AFe_2As_2 , LiFeAs y FeSe poseen una estructura laminar donde la lamina que define las principales propiedades electrónicas es la constituida por tetraedros conjugados de FeAs_4 .
2. Desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas dichas laminas forman un sistema cuasibidimensional, característica muy similar a la presentada en los superconductores a base de cobre.
3. El dopado se realiza en las láminas externas a la de FeAs , induciendo en esta última portadores de carga (electrones o huecos) que dan como resultado la aparición del fenómeno superconductor.

4. En estos materiales el proceso de dopado es muy versátil ya que se pueden introducir diferentes tierras raras, metales alcalinotérreos, reemplazar oxígeno por flúor, usar los diferentes elementos del grupo de los nitrogenuro e inclusive se ha logrado introducir cobalto en reemplazo del hierro en las laminas de FeAs; hecho contrastante con los cupratos donde el reemplazo de cobre en las laminas de CuO_2 por otros metales hace que el efecto superconductor desaparezca.
5. La inclusión de hierro (material magnético) y los inesperados elevados campos críticos B_{c2} hallados experimentalmente en estos materiales hace reformular en cierta manera los prerrequisitos necesarios para obtener un material superconductor.
6. Se esta a la espera de si toda la información revelada en estos nuevos materiales pueda dar pistas mas concretas hacia el completo entendimiento del mecanismo de la superconductividad.

Con el descubrimiento de estos nuevos materiales termina el monopolio en esta área por parte de los cupratos y que las altas temperaturas críticas no son exclusividad de estos; por lo que podemos pensar que la superconductividad es un fenómeno más común de lo que se pensaba en estos últimos años. Se auguran nuevas búsquedas relacionadas con otros metales de transición con estructuras cristalinas laminares y demás propiedades conocidas hasta hoy responsables de la superconductividad. Se vuelve a ver hacia el futuro con cierto optimismo.

Referencias

- [1] Kamihara Y et al. J. Am. Chem. Soc. 130 3296 (2008)
- [2] Bednorz J G, Muller K A Z. Phys. B 64 189 (1986)

- [3] Hebard A F et al. Nature 350 600 (1991)
- [4] Nagamatsu J et al. Nature 410 63 (2001)
- [5] Krellner C et al. Phys. Rev. B 78 100504(R) (2008);
arXiv:0806.1043
- [6] Rotter M, Tegel M, Johrendt D Phys. Rev. Lett. 101 107006
(2008); arXiv:0805.4630
- [7] Mine T et al. Solid State Commun. 147 111 (2008)
- [8] Chen G-F et al. Chinese Phys. Lett. 25 3403 (2008)
- [9] Sasmal K et al. Phys. Rev. Lett. 101 107007 (2008);
arXiv:0806.1301
- [10] Wu G et al. Europhys. Lett. 84 27010 (2008);
arXiv:0806.1459
- [11] Ren Z et al. Phys. Rev. B 78 052501 (2008)
- [12] Wang X F et al., arXiv:0806.2452
- [13] Chen G F et al., arXiv:0806.2648
- [14] Takahashi H et al. Nature 453 376 (2008)
- [15] Ren Z-A et al. Europhys. Lett. 83 17002 (2008);
arXiv:0804.2582
- [16] Martinelli A et al. Supercond. Sci. Technol. 21 095017 (2008)
- [17] Li L-J et al. Phys. Rev. B 78 132506 (2008); arXiv:0806.1675
- [18] Hamlin J J et al. J. Phys. Condens. Matter 20 365220 (2008)
- [19] Kozhevnikov V L et al. Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 87 747
(2008) [JETP Lett. 87 649 (2008)]
- [20] Ivanovskii A. Physics - Uspekhi 51 (12) 1229 ± 1260 (2008)
- [21] Nientiedt A T, Jeitschko W Inorg. Chem. 37 386 (1998)

-
- [22] Lee C-H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 083704 (2008)
 - [23] de la Cruz C et al. *Nature* 453 899 (2008)
 - [24] Nomura T et al. *Supercond. Sci. Technol.* 21 125028 (2008); arXiv:0804.3569
 - [25] Ni N et al. *Phys. Rev. B* 78 014507 (2008)
 - [26] Cheng P et al., arXiv:0804.0835
 - [27] Huang Q et al., arXiv:0806.2776
 - [28] Ma F, Lu Z-Y, Xiang T, arXiv:0804.3370
 - [29] Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* 128 10012 (2006)
 - [30] Watanabe T et al. *Inorg. Chem.* 46 7719 (2007)
 - [31] McQueen T et al. *Phys. Rev. B* 78 024521 (2008)
 - [32] Ren Z-A et al. *Europhys. Lett.* 83 17002 (2008); arXiv:0804.2582
 - [33] Wen H-H et al. *Europhys. Lett.* 82 17009 (2008)
 - [34] Ren Z-A et al. *Europhys. Lett.* 82 57002 (2008)
 - [35] Hunte F et al. *Nature* 453 903 (2008)
 - [36] Wang X L et al., arXiv:0806.0063
 - [37] Fuchs G et al., arXiv:0806.0781
 - [38] Narduzzo A et al. *Phys. Rev. B* 78 012507 (2008)
 - [39] Senatore C et al. *Phys. Rev. B* 78 054514 (2008)
 - [40] Singh S et al., arXiv:0806.3571
 - [41] Yang H et al. *Phys. Rev. B* 78 092504 (2008); arXiv:0806.0980
 - [42] Wu G et al. *J. Phys. Condens. Matter* 20 422201 (2008); arXiv:0806.4279

- [43] TorikachviliMS et al., arXiv:0807.1089
- [44] Alireza P L et al., arXiv:0807.1896
- [45] Tapp J H et al. Phys. Rev. B 78 060505(R) (2008); arXiv:0807.2274
- [46] Margadonna S et al. Chem. Commun. 5607 (2008); arXiv:0807.4610
- [47] Mizuguchi Y et al. Appl. Phys. Lett. 93 152505 (2008); arXiv:0807.4315
- [48] Li L et al., arXiv:0809.0128
- [49] Sadovskii M. Physics - Uspekhi 51 (12) 1201 ± 1227 (2008)
- [50] Izyumov Y., Kurmaev E. Physics - Uspekhi 51 (12) 1261 ± 1286 (2008)
- [51] H. Hosono, Physica C 469; 314-325 (2009)