

## **SOBRE LAS FASES M-1212 ( $MSr_2TRCu_2O_8$ ; TR = TIERRA RARA; M = RU, CR E IR). UNA GRAN FAMILIA DE NUEVOS MATERIALES**

*Antonio J. Dos santos-García<sup>a,b</sup> y Miguel Á. Alario-Franco<sup>a,\*</sup>*

Dpto. Química Inorgánica I. Laboratorio Complutense de Altas Presiones. Facultad de Ciencias Químicas.  
Universidad Complutense de Madrid, Madrid. España.  
Parque Científico y Tecnológico de Albacete. Instituto de Investigación en Energías Renovables.  
UCLM. Albacete. España.

### **Resumen**

Desde el descubrimiento de los materiales cerámicos-superconductores de alta temperatura como, por ejemplo los célebres *Balacuo* e *Ybacuo*, gran parte de los esfuerzos científicos en el campo de la Físicoquímica del Estado Sólido han girado en torno a la síntesis de nuevos materiales relacionados con sus estructuras cristalinas. De ahí, surgen los materiales tipo 1212 que, a menudo, además de ser superconductores, presentan también magnetismo coexistiendo en el mismo compuesto. A pesar de la relativa dificultad que presenta la síntesis de estos compuestos, por la necesidad de recurrir a altas presiones y altas temperaturas, esto no ha representado, en absoluto, barrera infranqueable para la continuidad de su estudio. En este trabajo, presentamos de forma condensada y a modo de revisión, el conjunto de propiedades y características más notables que presenta esta amplia familia de nuevos materiales.

*Palabras clave:* Superconductores; fases M-1212; síntesis; propiedades magnéticas

### **Abstract**

**On the M-1212 phases ( $MSr_2TRCu_2O_8$ ; TR = rare earth; M = Ru, Cr and Ir). A large family of new materials.** Since the discovery of the new high temperature superconducting ceramic materials, for example the renowned *Balacuo* and *Ybacuo*, a great part of the scientific efforts in the field of Solid State Physical Chemistry have turned around the synthesis of new materials related to their crystalline structures. This is the origin of the 1212 type materials which, often, besides to presenting superconductivity show also magnetism, coexisting in the same compound. Despite the relative difficulties which the syntheses of these compounds present, due to the necessity of the use of high pressures and temperatures, this has not affected the continuity of their study. In this paper we present a brief revision on the properties and relevant characteristics of this large family of materials.

*Key words:* Superconductors; M-1212 phases; synthesis; magnetic properties

### **Introducción**

En 1911, Kamerlingh Onnes observó que la resistencia eléctrica del mercurio caía repentinamente hasta hacerse nula a temperaturas inferiores a los 4.2 K. A este efecto, que puede considerarse como uno de los más fascinantes de la ciencia del siglo XX y que podría ser capaz de cambiar la manera de vivir de la humanidad, lo bautizó como superconductividad y la temperatura a la que esto ocurre se conoce como temperatura crítica superconductora [1]. Antaño, la superconductividad fue un tema puntero en la Química/Física del Estado Sólido y en Ciencia

de Materiales [2-5]; hogaño, son aún numerosos los trabajos de investigación que se publican en prestigiosas revistas científicas en busca del “Santo Grial” de la superconductividad, es decir, el material superconductor a temperatura ambiente [6,7].

Ello ha dado lugar, además, al descubrimiento de productos químicos inexistentes en la naturaleza, que normalmente poseen interesantes propiedades físico-químicas. Uno de estos ejemplos, aconteció con el descubrimiento de la coexistencia de superconductividad y magnetismo en los ruteno-cupratos de fórmula general

\*) Académico Correspondiente en Madrid, España (EMail: maaf@quim.ucm.es)

$\text{RuSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$  (TR= tierra rara e ytrio) [8]. A presión ambiente, Sm, Eu y Gd son los únicos lantánidos que aceptan entrar en la estructura tipo-1212 (Figura 1a) [9], estructura derivada de la del célebre *Ybaco* superconductor (Figura 1b). Esta restricción, que a priori puede relacionarse con el impedimento estérico o tamaño del lantánido, tiene su explicación si se analizan las condiciones de síntesis necesarias para estabilizar el resto de compuestos. La aplicación simultánea de alta presión y alta temperatura resulta ser condición imprescindible para obtener la mayoría de los compuestos de esta familia [10]. Es importante señalar que esta condición no sólo es exclusiva de los ruteno-cupratos. La presión de síntesis en otros metalo-cupratos, i. e.  $\text{MSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$  donde M es un metal de transición, mantienen la misma tendencia con el tamaño de la tierra rara que en sus homólogos ruteno-cupratos [11]. Se requieren presiones más elevadas para estabilizar los lantánidos de radio iónico más pequeño, pero también para estabilizar a los más grandes! La presión de síntesis alcanza así un mínimo para los elementos centrales de la serie: Sm, Eu y Gd.

Se han obtenido familias de metalo-cupratos M-1212 con elementos de la primera serie de transición, i. e. M=Cr [12], segunda serie de transición M=Nb [13], Mo [14] y Ru [8,9] y, más recientemente, con metales de la tercera serie de transición, M=Ta [15] e Ir [16]. Fenómenos como superconductividad, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, metamagnetismo y transiciones a estados de vidrio de espín, entre otros, se encuentran entre las propiedades de esta interesante familia de compuestos. En lo que sigue vamos a describir brevemente las características esenciales de

los nuevos materiales de este tipo que han sido preparados en nuestro laboratorio. El detalle de las mismas se han recogido ya, en parte, en las referencias [9-12], [16] y [19-21].

### Resultados y discusión

Los primeros compuestos con estructura tipo 1212 surgen al sustituir Ta por Cu en el conocido *Balacuo* superconductor de alta temperatura [15]. Esta sustitución química provoca una expansión de la red cristalina del *Balacuo*, destruyendo la superconductividad y generando propiedades semiconductoras en el nuevo compuesto. Tan solo un año más tarde, Greaves y Slater reemplazan el cobre en configuración plano-cuadrada del *Balacuo* por Ta y Nb en coordinación octaédrica [13] que, constituye tal como se denomina hoy en día a esta capa como la “reserva de carga”. A pesar de los intentos por incrementar la temperatura crítica superconductor del *Balacuo*, los nuevos compuestos preparados son semiconductores. Greaves y Slater achacan la supresión de la superconductividad al contenido en oxígeno de las muestras que, como ahora bien se conoce, juega un importante papel en el delicado balance de cargas  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ . Efectivamente, se ha observado experimentalmente que todos los compuestos superconductores que contienen Cu, presentan una mezcla de estados de oxidación  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  situándose la valencia del cobre comprendida entre 2.05-2.25. Hay que recalcar, no obstante, que esta es condición necesaria, pero no suficiente, a la hora de garantizar la presencia de superconductividad en un compuesto [17].

Sin embargo, en 1995 Bauernfeind y colaboradores obtienen, entre otros, los compuestos de fórmula general  $\text{RuSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$  con TR = Sm, Eu y Gd, que a priori presentaban un comportamiento propio de un semiconductor [8]. Fue entonces cuando, tal como predecían Greaves y Slater, sucesivos tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes, conseguían inducir el estado superconductor. La síntesis del resto de la familia de compuestos no se completa hasta el año 2002, debido principalmente a la necesidad de utilizar técnicas combinadas de alta presión y alta temperatura para su estabilización [9]. Todos nuestros compuestos fueron sintetizados en el Laboratorio Complutense de Altas Presiones [18] y de ellos cabe mencionar, en particular,  $\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$  que presenta la temperatura crítica superconductor más alta de la familia: 51 K.

La coexistencia de superconductividad y magnetismo en los ruteno-cupratos dio un fuerte impulso a la síntesis de nuevos materiales que cristalizan en la estructura tipo 1212. En este sentido, Felner y Galstyan [14] sintetizan a presión

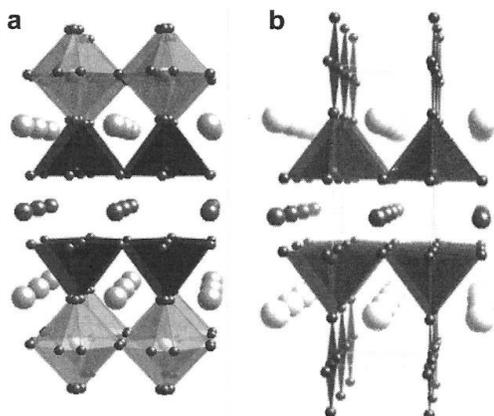


Fig. 1. Esquema de las estructuras cristalinas de a)  $\text{MSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_8$  y b)  $\text{YBaCuO}$ .

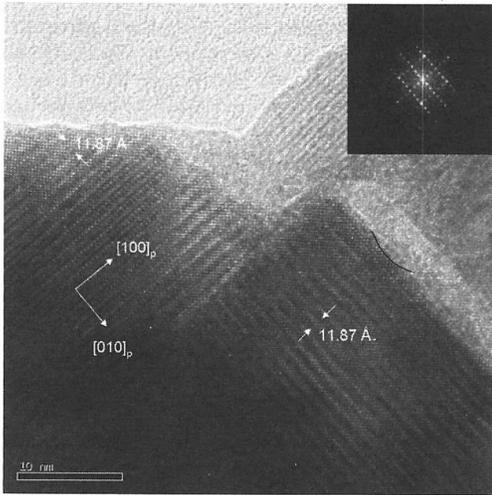


Fig. 2. Microestructura del  $\text{IrSr}_2\text{TbCu}_2\text{O}_8$ : Diagrama de difracción de electrones de alta resolución. Recuadro: transformada de Fourier de la imagen.

ambiente toda la serie de compuestos de fórmula general  $\text{MoSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$ . Es interesante señalar que, la proporción de impurezas aumenta en la síntesis de los compuestos 1212 con las tierras raras más grandes y más pequeñas, i. e. La y Lu respectivamente. Por otro lado, en lo que respecta a las propiedades magnéticas de estos sólidos, los compuestos que contienen las tierras raras más grandes (La-Nd) son paramagnéticas, los que contienen los lantánidos centrales (Sm-Dy) son antiferromagnéticos y finalmente, el comportamiento de los compuestos que contienen las tierras raras más pequeñas (Y, Ho-Tm) presentan simultáneamente superconductividad y antiferromagnetismo y tan solo,  $\text{MoSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_8$  presenta exclusivamente superconductividad. Es interesante observar el amplio espectro de propiedades magnéticas y eléctricas presentes dentro de la misma familia de compuestos. Esta rica variedad de comportamientos parece estar relacionada con la anisotropía de la tierra rara.

La familia  $\text{CrSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$  ha sido preparada con éxito a altas presiones y altas temperaturas [12]. Ninguno de los miembros de la familia presenta superconductividad y el magnetismo presente en estas fases se limita a un ordenamiento antiferromagnético en los compuestos sintetizados con las tierras raras no magnéticas. Parece así que el magnetismo del resto de las fases sintetizadas, se encuentra enmascarado por el propio magnetismo de la tierra rara.

Finalmente, hemos sintetizado varios compuestos de fórmula general  $\text{IrSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$  con TR = Sm-Tb, Y, Ho y Yb. Las presiones necesarias para la formación de estas fases, como fases mayoritarias, son las más elevadas de la familia de metalo-cupratos M-1212; por ejemplo, para sintetizar la fase  $\text{IrSr}_2\text{YbCu}_2\text{O}_8$  son necesarias presiones cercanas a los 20 GPa, imás elevadas aún que las presiones que se alcanzan en el manto terrestre! [19].

Cabe señalar por otra parte la muy interesante microestructura que presentan estos compuestos; la Figura 2 recoge la imagen de alta resolución correspondiente al compuesto  $\text{IrSr}_2\text{TbCu}_2\text{O}_8$ . Puede observarse la existencia de dominios tridimensionales en los que la orientación de la celda unidad ( $\sim\sqrt{2} \text{ ap} \times \sqrt{2} \text{ ap} \times 3\text{ap}$ , donde  $\text{ap} \approx 3.9 \text{ \AA}$  es el parámetro básico de la estructura perovskita cúbica) alterna en una de las tres direcciones del espacio en cada dominio. El recuadro incluido en la parte superior derecha de la misma figura muestra la correspondiente transformada de Fourier de la imagen que, obviamente, se corresponde con el diagrama de difracción de electrones de dicha orientación. Los citados dominios, se muestran esquemáticamente en la Figura 3.

De nuevo, la anisotropía de la tierra rara se pone de manifiesto y, aunque hasta el momento no se ha encontrado ninguna fase superconductora, la muestra de Gd presenta un acoplamiento ferromagnético entre las subredes magnéticas de Ir y Gd [20]. Este es el primer ejemplo de ferrimagnetismo en la familia de metalo-cupratos M-1212. La fase de Tb, que *a priori* presenta un acoplamiento antiferromagnético convencional de los momentos magnéticos del Tb, presenta, sin embargo,

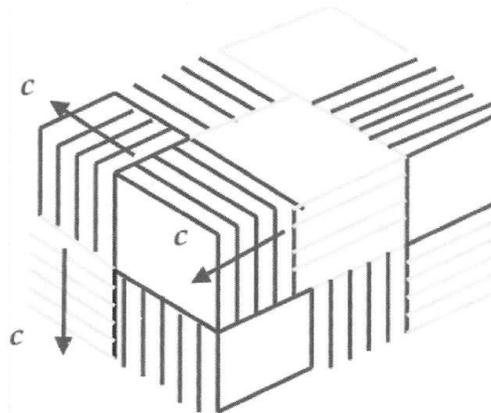
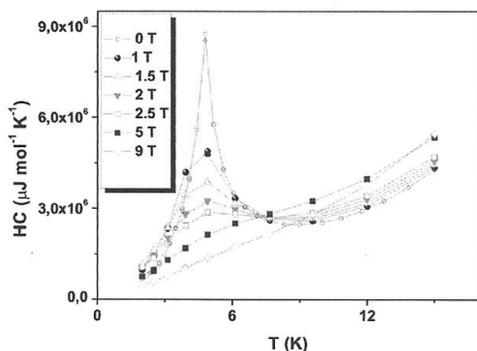


Fig. 3. Representación esquemática de la orientación de dominios tridimensionales.



sición antiferromagnética del  $\text{IrSr}_2\text{TbCu}_2\text{O}_8$  a distintos campos magnéticos aplicados.

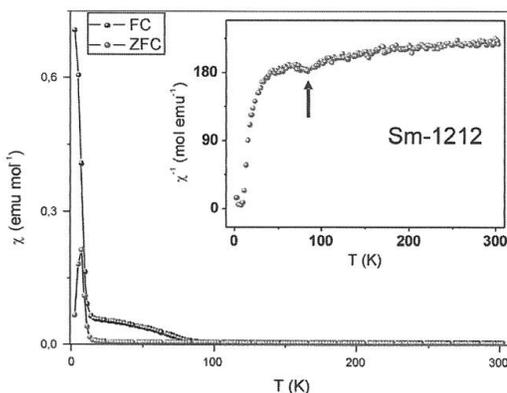


Fig. 5. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la muestra  $\text{IrSr}_2\text{SmCu}_2\text{O}_8$ . En el recuadro, la transición magnética es claramente visible en la representación de la inversa de la susceptibilidad.

metamagnetismo cuando se le aplica un campo magnético externo [21]. El calor específico de la transición antiferromagnética disminuye a medida que aumenta la intensidad del campo magnético aplicado, hasta desaparecer por completo a campos superiores a las 9 Teslas (Figura 4).

¡Este también representa el primer ejemplo de metamagnetismo entre los compuestos M-1212!

Los compuestos con Sm y Eu, requieren presiones más moderadas para su formación, 6 y 3GPa respectivamente. La caracterización magnética de estos compuestos revela un comportamiento realmente novedoso en lo que concierne a los compuestos M-1212 (Figura 5). Si bien se han observado transiciones de vidrio de espin en alguna fase de los ruteno-cupratos, las fases  $\text{IrSr}_2\text{TRCu}_2\text{O}_8$  con TR = Sm y Eu presentan un

fenómeno denominado vidrio de espin reentrante. A diferencia de lo que ocurre en un vidrio de espin convencional, donde los espines individuales se “congelan” uno a uno, en estos irido-cupratos lo hacen en forma de clusters o cúmulos. Es importante señalar que existen varias teorías que aseguran que este estado es un estado precursor a la superconductividad de alta temperatura [22]; y es que, al igual que ocurre con los pares de Cooper, estos clusters están unidos de dos en dos. En lo referente a los irido-cupratos con Y, Ho e Yb, al tratarse de fases recientemente preparadas, su caracterización magnética está aún incompleta. Atendiendo a la posible anisotropía de la tierra rara, tal y como ocurría en la familia de molibdatos donde se observa magnetismo y superconductividad para los lantánidos más pequeños, es probable que estos nuevos irido-cupratos presenten interesantes propiedades magnéticas e incluso superconductividad.

### Conclusiones

A lo largo de la historia de los metalocupratos con estructura tipo 1212, ha quedado de manifiesto que el comportamiento magnético y eléctrico de estos materiales es y sigue siendo digno de estudio. A pesar de la dificultad de sintetizar nuevos miembros de esta familia de compuestos, esta no ha representado una barrera para la continuidad de su estudio. Los avances tecnológicos en el campo de las altas presiones y el fácil acceso a grandes instalaciones científicas han generado un nuevo impulso en la síntesis de materiales a altas presiones y altas temperaturas. De los 27 metales de transición, tan solo siete de ellos: Cr de la primera serie de transición (y por supuesto Cu), Nb, Mo y Ru de la segunda y Ta e Ir de la tercera, han podido ser aprovechados en estas síntesis: Obviamente ¡aún queda mucha química por hacer!

### Agradecimientos

Los autores agradecen a sus colegas y colaboradores y en particular a los Profesores Emilio Morán y Regino Sáez-Puche (UCM) así como a los Doctores Rocío Ruiz-Bustos y José Manuel Gallardo-Amores, su importante colaboración en diferentes aspectos de los trabajos que aquí se comentan.

### Referencias

- [1] M.A. Alario-Franco & J.L. Vicent, *Superconductividad*, Eudema Universidad, Madrid, 1991.
- [2] S.N. Putilin, E.V. Antipov & M. Marezio, *Physica C* **212**, 226 (1993).
- [3] A. Schilling, M. Cantón, J.D. Guo & H.R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [4] J. Nuñez-Regueiro, L. Tholence, E.V. Antipov, J.J. Caponi & M. Marezio, *Science* **262**, 97 (1993).

- [5] W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huan, R.L. Meng & Y.Y. Xue, *Nature* **365**, 323 (1993).
- [6] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano & H. Hosono, *Inorg. Chem.* **46**, 7719 (2007).
- [7] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano & H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [8] L. Bauernfeind, W. Widder & H.D. Braun, *Physica C* **254**, 151 (1995).
- [9] R. Ruiz-Bustos, J.M. Gallardo, R. Sáez-Puche, E. Morán & M.A. Alario-Franco, *Physica C* **382**, 395 (2002).
- [10] R. Ruiz-Bustos, A.J. Dos santos-García & M.A. Alario-Franco, *Z.Anorg. Allg. Chem.* **633**, 1919 (2007).
- [11] M.A. Alario-Franco, R. Ruiz-Bustos & A.J. Dos santos-García, *Inorg. Chem.* **47**, 6475 (2008).
- [12] R. Ruiz-Bustos, M.H. Aguirre & M.A. Alario-Franco, *Inorg. Chem.* **44**, 3063 (2005).
- [13] C. Greaves & P.R. Slater, *Physica C* **161**, 245 (1989).
- [14] I. Felner & E. Galstyan, *Phys Rev.* **B 69**, 024512 (2004).
- [15] N. Murayama, E. Sudo, K. Kani, A. Tsuzuki, S.Kawakami, M. Awano & Y. Torii, *J. Appl. Phys.* **27**, L1623 (1988).
- [16] A.J. Dos santos-García, J. van Duijn & M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* **181**, 3317 (2008).
- [17] E.V. Antipov, A.M. Abakumov & S.N. Putilin, *Superconod. Sci. Technol.* **15**, R31 (2002).
- [18] <http://www.ucm.es/info/labcoap/index.htm>
- [19] A.J. Dos santos-García, R. Ruiz-Bustos & M.A. Alario-Franco, *High Press. Res.* **28**, 525 (2008).
- [20] A.J. Dos santos-García, M.H. Aguirre, E. Morán, R. Sáez-Puche & M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* **179**, 1296 (2006).
- [21] A.J. Dos santos-García, J. van Duijn, R. Sáez-Puche, G. Heymann, H. Huppertz & M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* **181**, 1167 (2008).
- [22] J.K. Srivastava & S.M. Rao, *Models and Methods of High Tc Superconductivity: Some Frontal Aspects*, Vol. 1, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, 2003.

*Manuscrito recibido el 10 de junio de 2009.*

*Aceptado el 30 de julio de 2009.*