

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES**

**DE SUPERCONDUCTORES
Y OTROS MATERIALES**

DISCURSO

LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN

POR EL

EXCMO. SR. D. MIGUEL ANGEL ALARIO Y FRANCO

Y

CONTESTACIÓN

DEL

EXCMO. SR. D. ANGEL MARTIN MUNICIO

EL DIA 26 DE MAYO DE 1993



MADRID

**Domicilio de la Academia
Valverde, 22**

ISBN: 84 - 87125 - 23 - 9
Déposito Legal: M. 15.866 - 1993

Reproducido en Realigraf, S. A. - Burgos, 12 - 28039 Madrid

DE CORPORIBUS ELECTRICITATEM
PERCONDUCENTIBUS ALISQUE MATERIIS.

DE SUPERCONDUCTORES Y OTROS MATERIALES
(O LA DESCRIPCIÓN DE UN ESPACIO CIENTÍFICO MULTIDISCIPLINARIO)

DISCURSO

DEL

EXCMO. SR. D. MIGUEL ANGEL ALARIO Y FRANCO

FELIX QUI POTUIT RERUM COGNOSCERE CAUSAS

Virgilio (Geórgicas, II, 489)

THERE ARE MORE THINGS IN HEAVEN AND EARTH, HORATIO, THAN ARE
DREAMT OF IN YOUR PHILOSOPHY

W. Shakespeare (Hamlet, escena V, 165)

Y ASÍ, DIGO QUE ES GRANDÍSIMO EL RIESGO A QUE SE PONE EL QUE
IMPRIME UN LIBRO, SIENDO DE TODA IMPOSIBILIDAD COMPONERLE TAL,
QUE SATISFAGA Y CONTENTE A TODOS LOS QUE LO LEYEREN.

Cervantes (El ingenioso caballero don Quijote de la Mancha, Capítulo III)

Alteza Real,
Excmo. Sr. Presidente,
Excmos Señores Académicos,
Señoras y Señores,

Un día del invierno de 1957, D. Joaquín Abejer, profesor en el Instituto de San Isidro de la calle de Toledo en Madrid nos daba una clase práctica, complemento de la que, por la mañana, nos había dado el catedrático, D. Faustino Moreno que estaba en su último año en activo. El curso era sexto de bachillerato, equivalente, al menos en cronología, al actual tercero de BUP. El tema de ese día era nada menos que la combustión y Abejer lo había probablemente escogido para poder estar fumando durante toda la clase. Tras quemar un papel y un poco de alcohol y relatarnos el principio de Lavoisier, que naturalmente nos creímos a pesar de que en ese laboratorio no se podían hacer medidas tan precisas como para confirmarlo, D. Joaquín se extendió en una serie de explicaciones acerca de que unos cuerpos ardían y otros no. Esto no era particularmente divertido y a nuestros quince años todos habíamos podido observar eso miles de veces... De repente, sin embargo, surgió algo más interesante. Al profesor de prácticas se le ocurrió hacer una pregunta, y una pregunta aparentemente sencilla:

El azúcar era un compuesto orgánico, formado por átomos -creo que nadie en la clase sabía bien lo que era un átomo, ni siquiera el llamado empollón que sería el primero de la promoción en ser catedrático, de Matemáticas creo, en un instituto de Ciudad Real; quizá ni el mismo profesor, que probablemente lo había olvidado... Lo que es seguro es que en aquel entonces nadie había visto un átomo; hoy eso es algo bastante fácil¹. Pero volvamos al tema, si el azúcar, decía, estaba formado por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, ¿ardería?, como el papel o el alcohol que también estaban formados por esos mismos átomos. El profesor nos dio un tiempo de reflexión, lo que le sirvió para encender un nuevo pitillo, o sea a sacar la petaca, el tabaco de ella, el librito de papel de un bolsillo del chaleco, a liar el pitillo, a humedecer la goma, a retorcer una punta, a poner un algodoncito en el otro lado.... Por fin el chasquido del mechero "de martillo" y la voluta que se escapaba en lo que obviamente era otro ejemplo del principio

1. Véase la Figura 25.

de Lavoisier. En esos cinco minutos largos, bastantes de entre los noventa alumnos intentábamos encontrar la respuesta. La respuesta más obvia era afirmativa, puesto que si esos compuestos estaban formados por los mismos átomos, se deberían comportar de la misma manera; de otro modo la Naturaleza sería un lío terrible y aunque la asignatura de Física y Química era común a las dos secciones, Ciencias y Letras, los de la primera éramos diez veces más numerosos que los humanistas, prueba inequívoca de que la Ciencia era algo con futuro en aquellos años (?). Aunque sin llegar a una votación, el profesor nos preguntó nuestras opiniones. La mayoría expresó ciertamente la respuesta obvia: decían que sí, que el azúcar ardía. Otros, sin embargo, pensaban que no, que ese profesor no solía hacer preguntas tan simples; en realidad era algo "hueso" y por lo tanto la respuesta debería ser negativa. Incluso, había un alumno que recordaba haber visto a su madre haciendo un baño de caramelo para un flan y a pesar de calentarlo muy fuerte en la hornilla y fundirse no ardía. Aún había un grupo que pensaba que la cosa no estaba clara. Que la pregunta debería ser algo más interesante y desde luego no una trampa. A nadie se le ocurrió, sin embargo, decir al profesor que hiciera la experiencia para ver lo que pasaba y tratar luego de explicarlo; claro está que eso es lo que él iba a hacer; ¡y lo hizo!.

El profesor Abejer sacó parsimoniosamente un terrón de azúcar de otro bolsillo del chaleco, retiró cuidadosamente la pelusa y alguna brizna de tabaco que podían echar a perder la demostración y vuelta a utilizar el mechero de martillo ante la silenciosa y expectante mirada de casi todos nosotros. Al cabo de unos segundos, largos segundos, una mancha negra brillante se iba extendiendo desde el vértice del terrón que sin embargo ¡no ardía!; un murmullo *in crescendo* fue acallado por el profesor que a continuación ensució con la ceniza de su cigarro otro, aún immaculado, vértice del pedazo de azúcar, protagonista inanimado de esta historia. Tras acercarle de nuevo al mechero, una débil, pero brillante llama arrancó aplausos de todos nosotros; la única vez que aplaudimos en una clase en todo mi bachillerato..., en realidad creo que la única vez que he aplaudido en clase en toda mi vida. Pero es que la cosa merecía la pena. La palabra *catálisis*, los nombres de Berzelius, su introductor en la Química, y de Paul Sabatier, que el profesor nos enseñó aquel día no se me han olvidado. En ese instante pensé que el estudiar ciencias era una maravilla. Si la vocación se puede asimilar alguna vez a un flechazo, ese día algún Cupido se había cruzado en mi camino. De manera que se podía modificar el comportamiento de algo tan complejo como una reacción química sin más que arrimar un poco de ceniza. Esto era tremendo. A partir de ahora la Química sería una parte importante de mi vida. Para algunos miembros de mi familia, no una parte. Según ellos, la Química sería **mi vida**, pero yo creo que exageran un poco. En realidad, creo que exageran un mucho. De todas maneras, confieso que he repetido ese experimento muchas veces delante de gentes variadas y con fines diversos que iban desde impresionar a periodistas hasta sacar dinero para el cine a la puerta del Instituto junto con los que luego se hicieron economistas y que administraban el negocio... Siempre con gran éxito...

No obstante, por mucho que en aquel momento se creara, y sí se creó, una vocación que sigue arraigada, no pensaba yo que treinta y cinco años después iba a ser elegido miembro de esta venerable, pero no sólo venerable, sino renaciente Institución. Al iniciar

mi discurso de ingreso os doy mis más sinceras gracias por esa elección y al hacerlo os aseguro que dedicaré esfuerzo y entusiasmo a hacer un papel digno de vuestro ejemplo.

Sucedo en el sillón cuarenta y dos a un ilustre químico inorgánico, el profesor D. Enrique Gutiérrez Rios, del que si no puedo decir que soy continuador, sí puedo afirmar que marchó por una de las sendas científicas de las varias que él señaló: La Química del Estado Sólido. Le sucedí en la dirección del Departamento de Química Inorgánica y, también como él lo fue, soy Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense. Parecía pues predestinado a sucederle en este sillón y quizá haya sido eso, más que mis bien escasos méritos, lo que me ha traído hasta este honroso lugar.

Quiero recordar aquí también a otros dos ilustres químicos inorgánicos que me precedieron en esta Academia. Aunque no tuve la fortuna de conocerlos tengo sobradas referencias de su tremenda valía. Me refiero a D. Enrique Moles - quien como tantos otros españoles vió su carrera y hasta su vida trastornada por una terrible guerra, y por sus consecuencias, y a D. Emilio Jimeno, quien además de buen químico inorgánico fue un brillante metalúrgico.

Es notorio que el Profesor Gutiérrez Rios fue el creador de una de las escuelas más importantes de la Química española de la posguerra, primero en la Universidad de Granada, y después en la Complutense que, por aquél entonces, finales de los años cincuenta, tenía el no muy universitario nombre de Central. De esa escuela quedan no sólo vestigios, sino realidades en forma de profesores que continúan aún enseñando la Química Inorgánica en varias universidades españolas, y de investigadores que también continúan haciendo una interesante labor en varios e importantes centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en particular en la sede C del Instituto de Materiales de Madrid, que es como se llama hoy el Instituto Elhuyar que él fundó. En el Consejo, el Profesor Gutiérrez Rios fue de todo, desde promotor y después director de una sección delegada en Granada, la entonces denominada Estación Experimental del Zaidín, hasta Presidente del mismo. En la Universidad también ocupó D. Enrique cargos importantes, incluso más importantes entonces que ahora: Director de la Sección de Químicas de la antigua Facultad de Ciencias, Decano de la misma, Rector en momentos difíciles...

A pesar de todo ello, tuvo Gutiérrez Rios tiempo para crear una amplia escuela de la que surgieron varias líneas de investigación. Pero la propia investigación de D. Enrique fue esencialmente en estado sólido y, sobre todo de caracterización térmica y estructural de silicatos. Ciertamente que en los años cincuenta y sesenta la Química del Estado Sólido, a la que poca gente llamaba ya así, se desarrollaba esencialmente en los silicatos, materiales a menudo tremendamente complejos sobre todo teniendo en cuenta la escasez de técnicas experimentales adecuadas, que se reducían al ATD, al ATG, a la difracción de rayos X, casi siempre por medio del método de polvo y a alguna tímida incursión de la espectroscopía en el infrarrojo. A ello se añadía la penuria material de la mayoría de los laboratorios españoles, penuria que como saben bien todos Vds, hasta hace relativamente poco tiempo era realmente proverbial. Asombra por eso ver la cantidad de cosas que se hicieron. Baste para muestra un botón: el de las treinta y cinco

tesis doctorales realizadas en el Departamento de Química Inorgánica en veinticinco años.

El Profesor Gutiérrez Rios tenía además la vertiente docente bien arraigada. Era un magnífico enseñante. Con el plan de estudios vigente en los años sesenta, las primeras clases de Química importantes eran las de Inorgánica, que compartía con Matemáticas y Física el segundo curso, ¡ah, y con las "marías"!.. Todavía recuerdo con agrado sus clases en el aula magna, (en la que siguiendo ese destino que les decía antes, también doy hoy las clases de esa asignatura). Sin transparencias ni diapositivas, con un cierto aire entre melancólico y formal, iba desgranando el conocimiento de "El estudio de los elementos químicos, sus compuestos principales y sus reacciones más importantes" a los más de cuatrocientos alumnos -pues en aquella época no había diferentes grupos en la carrera como los hay hoy - que la llenaban a rebosar y que mantenían un silencio absoluto para seguir la voz nunca excesiva de D. Enrique. Entre las cosas que debo agradecerle querría señalar, al menos, el habernos enseñado el método científico y la importancia de los aspectos teóricos de la Química como soporte interpretativo de cualquier experimentación. Para mi, las clases de Gutiérrez Rios supusieron la reafirmación de la vocación que me creó la descripción experimental de Abejer, y la tranquilidad de ver que, efectivamente, la Ciencia, y en particular la Química, era algo a lo que merecía la pena dedicarse.

Y a ella, pues, me he dedicado.

Y esto me ha permitido aprender algunas cosas, no todas de Química claro, por más que la Química sea, me temo, el mecanismo final de todas las cosas de este mundo. He aprendido por ejemplo que pocas satisfacciones son más grandes que la de ver una idea intuida convertida en realidad.

Por ello también, he podido tener multitud de maestros y bastantes discípulos, y he llegado a la conclusión de que, al cabo de un cierto tiempo, muchos de estos se convierten en aquellos. Seguro que no soy el primero que ha llegado a esa conclusión, pero seguro que me ha producido una gran alegría y hasta un cierto punto de satisfacción.

Comprendí muy pronto que en las circunstancias en que se desenvolvía la investigación en la década de los sesenta era imprescindible ampliar estudios fuera de España. Aunque eso conllevó algunos sacrificios, también me permitió conocer gentes interesantes, encontrar colegas entrañables, y ver, de la mano de maestros que eran a la vez lo uno y lo otro, que nos quedaba un largo camino por recorrer, al menos en la disciplina que yo cultivaba, y cultivo, si queríamos alcanzar el tren de Europa. Europa, palabra mágica, casi mítica para nuestra generación y en la que ya estamos integrados, al menos formalmente. Creo sinceramente que inevitable y afortunadamente nos integraremos también realmente en un futuro no lejano.

En ese caminar, decía, he conocido a muchas gentes y a algunas voy a citar aquí como prueba ya sea modesta, pero imperecedera de mi gratitud hacia ellas. Por supuesto que a todos los que han sido mis profesores, desde la escuela primaria -D. Pablo y D^a Isabel-, a través del Instituto y hasta la Universidad. Me es particularmente grato indicar esto último porque muchos de los que aquí os sentais hoy, queridos compañeros, habeis

sido antes mis profesores. Como seguramente no os acordareis de un alumno que no fue brillante os voy a nombrar: Doctores Alía, Costa, Etayo, y Morcillo, así como los ya desaparecidos Santesmases y Gutiérrez Rios. Y por supuesto a los demás que no alcanzaron la Academia pero sí se esforzaron en transmitirnos sus mejores saberes. También quiero recordar con mi agradecimiento a mi director de tesis, Andrés Mata Arjona, maestro directo y amigo muy entrañable, por procurarme, casi a cambio de nada, como debe ser, unas ideas recién ocurridas tras una fructífera estancia suya en Lyon y Lovaina y que constituyeron el núcleo de mi tesis doctoral.

Y una buena parte de mi agradecimiento camina hoy hacia los colegas extranjeros que, a lo largo de estos años, me han acogido con cariño y paciencia en sus laboratorios: Kenneth S.W. Sing (Londres), John M. Thomas (Aberystwyth y Cambridge), Erwin-Felix Levi-Bertaut, Jean Claude Joubert y Massimo Marezio (Grenoble) y Angelica M. Stacy (Berkeley).

Y, claro está, debo reconocer y agradecer a mis discípulos y colaboradores -científicos y no científicos- su continuo esfuerzo, sin el cual mis investigaciones serían hoy sólo un pequeño porcentaje de lo que son. De entre estos últimos quisiera citar especialmente a dos: Emilio Morán entre los químicos y Jose Luis Vicent entre los físicos; gran parte de los resultados obtenidos en los fructíferos últimos años es producto de su buen hacer y de su esfuerzo, pero también de su amistad para conmigo.

Y al final, para que permanezca aún más en el recuerdo, quiero agradecer a mi familia su apoyo a lo largo de todos estos años: Mis padres, que lejos de intentar influir en mi vocación siempre respetaron y apoyaron mis decisiones. Y, claro, mi mujer Roseline, y los niños: Beatriz, Javier y Juan Miguel, que se merecen más horas de las que les he dedicado.

Y a su Alteza Real el Príncipe de Asturias, agradezco que haya tenido a bien el presidir este acto.

A todos, ¡ gracias, de todo corazón!.

Capítulo primero:

Superconductores clásicos y algunas otras cosas

Breve introducción a los materiales superconductores "clásicos", con una reseña a los "segundos de abordó"

A algunos les puede parecer exagerado decir que la Superconductividad fue descubierta por Holst, un discípulo de Heike Kamerling-Onnes; sin embargo, esto es en buena parte cierto ya que Holst fue la primera persona que observó la desaparición de la resistividad eléctrica de un material al disminuir suficientemente su temperatura. En este sentido, el descubrimiento de Holst, es comparable al de Rodrigo de Triana cuando, aun sin saber el inmenso significado de esa mirada, observó también por primera vez la tierra americana, y análogo también al de Howard Carter, cuando, por un agujero en la puerta, observó por primera vez la tumba de Tutankamon, en 1922, o cuando el "sherpa" Tensing puso su pie en la cumbre del monte Everest en 1954. Por supuesto que la trascendencia para la Historia y para el desarrollo de la Humanidad de estos cuatro descubrimientos es sensiblemente diferente, y cualquiera pondría al trianero en orden de importancia si fuera llevado a decidir entre los cuatro. En relación con los otros tres, el descubrimiento de Carter puede ser considerado como el inicio de la Egiptología moderna, dado que, a pesar de la poca importancia de Tutankamón en relación con la historia de las dinastías del antiguo Egipto, el descubrimiento de su tumba constituye la puerta de entrada del hombre contemporáneo a una época gloriosa de la Historia, y a una de las civilizaciones más ricas de todos los tiempos. El descubrimiento de Holst, en 1911, por otra parte, abrió un nuevo capítulo en la historia de la Ciencia -en realidad, inicialmente en la historia de la Física-. Dicho capítulo ha requerido más de cuarenta años para que una teoría sea capaz de explicar el origen de la superconductividad, y aun así no tiene carácter predictivo, sólo descriptivo. Pero Rodrigo de Triana, Howard Carter, Tensing y Holst tienen en común el ser los "segundos de abordó", de Cristóbal Colón, lord Carnavon, Edmund Hillary y H.K. Onnes. Sin embargo, aunque la fama de Colón supera con creces a la de su vigía el doce de octubre de 1492, casi todo el mundo conoce la hazaña del de Triana. Por otra parte, el nombre de Carter, el arqueólogo de las tumbas del Valle de los Reyes, va indisolublemente unido al de Carnavon, su mecenas, y algo por el estilo ocurre con los de Hillary y Tensing. El nombre de Holst, sin embargo, es poco conocido, incluso dentro de la comunidad científica. Más aún, en lugar de la fama en vida, y el reconocimiento después de muerto que consiguio Kamerling-Onnes, Holst, se dice que enfadado por la poca consideración de Onnes, pasó, como un científico más, a engrosar las filas de los ya por entonces poderosos laboratorios de investigación de una importante fábrica holandesa de productos eléctricos y cuna de una de las ramas de la electrónica europea.

Nadie discute, en todo caso, la importancia de los trabajos de Onnes quien, tras estudiar Física y Matemáticas en Heidelberg, volvió a Holanda, donde nueve años después consiguió la cátedra de Física Experimental de la Universidad de Heide en

1882. Dos años más tarde, Onnes fundó el laboratorio de criogenia de Leiden, que hoy porta su nombre. Poco antes de los trabajos sobre la resistencia de los metales al ser enfriados había conseguido, por primera vez, licuar el helio, la especie química con menor punto de ebullición.

Precisamente, tras conseguir las más bajas temperaturas hasta entonces alcanzadas, Onnes se dedicó a estudiar diferentes propiedades de la materia en condiciones tan extremas y, de entre aquellas propiedades, destacaba la resistividad eléctrica ya que era un hecho para entonces conocido que, al descender la temperatura, disminuía sensiblemente en el caso de los metales pero no en el de los aislantes. Con el fin de profundizar en este problema y tratando de averiguar si había un límite a dicha disminución, Onnes encargó a Holst, en aquél entonces brillante estudiante de doctorado, el estudio de la resistividad del mercurio a bajas temperaturas ya que por sus especiales características este material puede ser purificado, por destilación, con facilidad. Parece ser que tras la observación de Holst, Onnes era bastante escéptico y mandó al estudiante repetir las medidas, lo que dio lugar a resultados análogos, esto es, el esperado límite de la resistividad a bajas temperaturas era nada menos que cero,

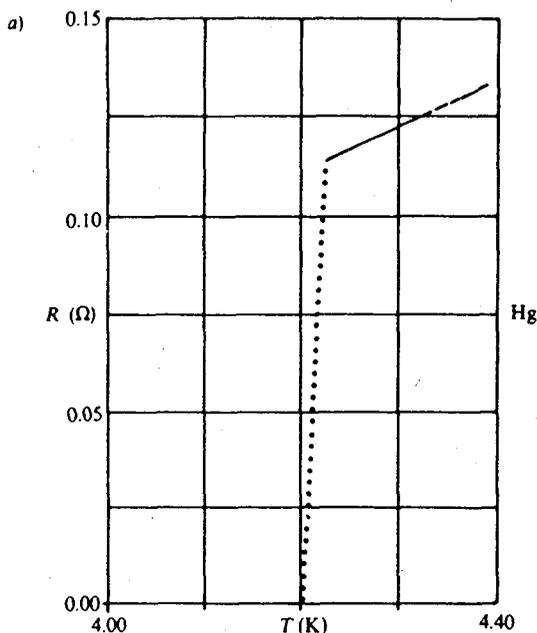


Fig.1. Primera evidencia experimental de la superconductividad: Resistividad (R) frente a la temperatura (T) en el mercurio. (Holst y Kammerling-Onnes, 1911).

(En realidad, el valor más bajo determinado hasta ahora para la resistividad es $\sim 10^{25} \Omega \text{ m}$). Tras esta comprobación, el propio Kamerlingh-Onnes repitió con Holst los experimentos, y pocos días después, el 27 de Mayo de 1911, se presentó ante la

Real Academia de Ciencias de Holanda como el único¹ descubridor del interesantísimo fenómeno. Esto provocó de una parte el enfado, y la marcha, de Holst, y de otra que en 1913, sólo dieciseis meses después, se concediera a Kammerling-Onnes el premio Nobel de Física, "por sus descubrimientos en el campo de las bajas temperaturas, la licuación del helio y, en particular, por su estudio de la desaparición de la resistividad eléctrica de los metales a esas temperaturas". Cabe señalar además que, profundizando

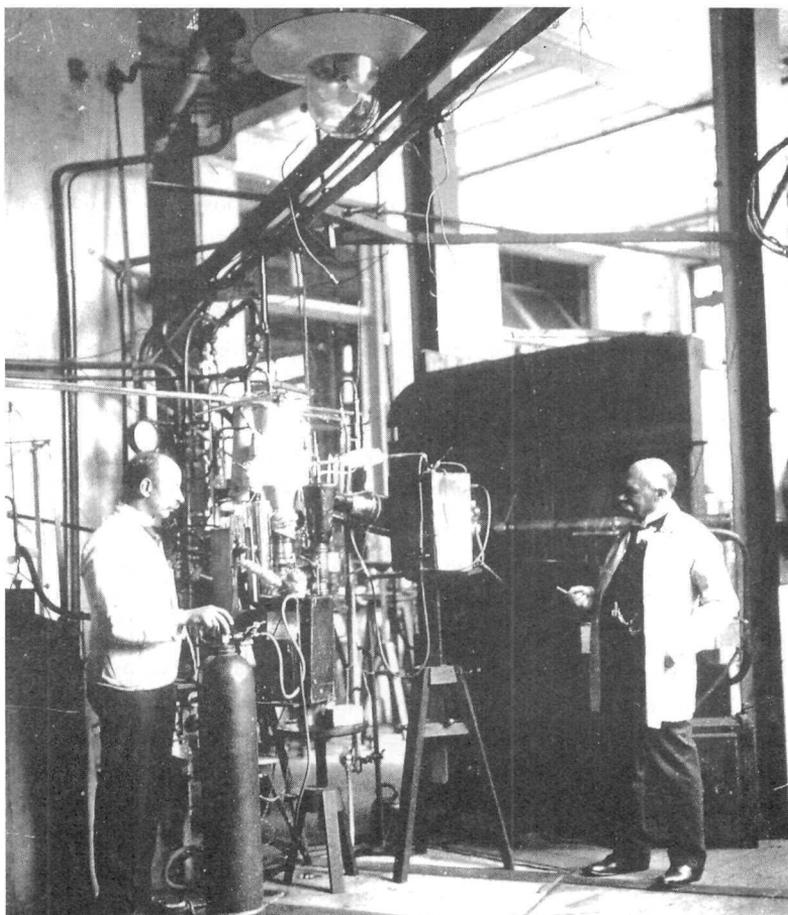


Fig. 2. Hols y Kammerling-Onnes ante el criostato utilizado en la medida de la resistividad de los metales

1. H. Kammerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen, Proceedings, from the section of Sciences* (Amsterdam) **14**, 113-115 y 818-821 (1911).

en el fenómeno, Onnes descubrió la existencia de una denominada *corriente crítica*, así como del *campo magnético crítico*, por encima de cualquiera de los cuales, el material deja de ser superconductor y, a través de una transición de fase de segundo orden, se convierte en un material "normal" o, mejor dicho, pasa al "estado normal". El término de *Superconductividad* fue acuñado por el propio Kammerling-Onnes en 1913.

A partir de ese momento, el laboratorio de Onnes en Leiden se convirtió en uno de los templos de la Física, de obligado peregrinaje para cualquier físico con inquietudes; el propio Albert Einstein fue Profesor Invitado una temporada. Cabe señalar para orgullo de esta institución que el académico D. Julio Palacios estuvo en dicho laboratorio, pensionado por la Junta de ampliación de estudios en los años 1916 a 1918, lo que dio lugar a interesantes trabajos sobre el hidrógeno y el neón líquidos².

Visto con la perspectiva de los 66 años pasados desde la desaparición de Kameranling-Onnes, cabe decir que, tras esos descubrimientos y una vida tan repleta como la de un científico famoso en el periodo inmediatamente posterior a la Primera Guerra Mundial, lo único que Onnes no consiguió fue ver el helio solidificado.

El asunto de la superconductividad no se extingue, sin embargo, a la muerte de Onnes; muy al contrario, ante la posibilidad de utilizar conductores eléctricos sin efecto Joule, lo que supondría en las solas pérdidas de transporte de energía eléctrica, un ahorro del 15% de toda la consumida en el mundo, los científicos de los años veinte, treinta y cuarenta intentaron, con relativamente poco éxito, encontrar superconductores a temperaturas más altas que las del helio que, además de muy costoso, es difícil de licuar y consecuentemente poco práctico a la hora de su utilización a escala industrial.

Los primeros materiales que siguen al mercurio en esta búsqueda son, lógicamente, los restantes elementos metálicos, observándose que muchos de ellos son superconductores. El más interesante resulta ser el niobio con una temperatura crítica de unos 9 K, pero no está claro, ni mucho menos, porqué esto es así. En este caminar empírico se observó también un hecho aparentemente bastante paradójico; y es que los mejores metales en lo que se refiere a propiedades eléctricas: cobre, plata, oro y platino no son superconductores. Tampoco lo son los metales magnéticos, manganeso, hierro cobalto y níquel, ni los elementos de las denominadas Tierras Raras, que, dicho sea de paso, además de no ser tan raros, también son frecuentemente magnéticos. Las limitaciones que parecía imponer la Naturaleza en lo que se refiere a temperaturas críticas más altas entre los elementos, llevó de manera bastante natural a la búsqueda de aleaciones superconductoras, y es interesante que, de entre ellas, las de niobio daban lugar a las temperaturas críticas más altas. El máximo de los materiales *superconductores* que en la actualidad podemos denominar *superconductores clásicos* se encuentra en una aleación de niobio y germanio cuya temperatura crítica se sitúa en los 23 kelvin.

2. J. Palacios, H. Kammerlingh-Onnes y C.A. Crommelin, *Versl. der Kon Akad der Vet. te Amsterdam*, 27, 108 (1919).

El segundo de los hitos históricos que han ido ocurriendo en el desarrollo de la superconductividad fue el descubrimiento por Meissner y Ochsenfeld en 1933 de que los superconductores son materiales diamagnéticos perfectos debido a la presencia de corrientes superficiales inducidas por un campo magnético externo. El campo creado por éstas impide la entrada de las líneas de fuerza del campo exterior. Esta importantísima característica de los superconductores, es la base de algunas de las más destacadas aplicaciones potenciales de los mismos y, sobre todo, una de las que más tinta de prensa ha hecho correr en los últimos tiempos. Efectivamente, debido al efecto Meissner, es posible aplicar los superconductores en dispositivos de levitación magnética, incluyendo los relativamente futuristas trenes de levitación magnética. Estados Unidos, Alemania y Japón han dedicado un importante esfuerzo a este método de transporte, mientras que otros países como Francia y Gran Bretaña han optado por optimizar los trenes convencionales. Todos estos desarrollos han requerido e inducido un enorme impulso a los materiales; un ejemplo: las ruedas de los trenes de alta velocidad están basadas en una nueva aleación aluminio-litio.

En la actualidad, los japoneses han efectuado pruebas en una vía experimental de 10 Km de su tren de levitación con superconductores clásicos. Las pruebas han sido un éxito, con la excepción de un incendio producido por el excesivo frotamiento de un neumático en el tramo previo a utilizar la levitación y que forma parte de un sistema de locomoción convencional.

En 1934, Gorter y Casimir describieron los electrones de conducción como una mezcla de dos fluidos, uno normal y el otro superconductor; éste estaría constituido por un condensado de super-electrones cuyo número crece al disminuir la temperatura, esto es, al aumentar el orden en el estado superconductor. Dicho número es

$$x = 1 - (T/T_c)^4$$

Poco después, los hermanos London desarrollaron una teoría fenomenológica de la superconductividad en la que se considera, para explicar el efecto Meissner, que el campo externo H_{ext} no se hace nulo en la superficie del material, sino que desde ésta y hacia el interior, va disminuyendo hasta desaparecer a una distancia de la superficie que se denomina longitud de penetración λ_1 , que es del orden de 100 a 1.000 Å en los superconductores clásicos. El campo H en un punto del superconductor a distancia z de la superficie viene así dado por

$$H = H_{ext} e^{-z/\lambda_1}$$

Un tercer paso importante en el conocimiento de la superconductividad fue el descubrimiento del efecto isotópico, efectuado, en 1950, por Maxwell, e independientemente por Reynolds, esto es de la relación funcional entre la temperatura crítica y las masas de los iones de la red cristalina.

Este efecto, en el que se observa que

$$T_c \sim M^{-1/2},$$

resulta análogo al más general efecto isotópico bien conocido en el estudio espectroscópico de las vibraciones moleculares y sugiere la influencia de las vibraciones de la red cristalina en la naturaleza y magnitud del fenómeno superconductor, tal y como fue expresado por Frolich en el mismo año de 1950.

En esa época entran en su apogeo los trabajos de Bernt Matthias y sus colaboradores quienes, en una pacientísima labor de preparación sistemática de aleaciones metálicas, observan algunas reglas interesantes relativas al número de electrones en el nivel de valencia de los átomos constituyentes de la aleación. Así por ejemplo, observan que los materiales con una media de cinco o siete electrones por átomo presentan temperaturas altas. Por ejemplo, el rutenio con ocho electrones ($T_c \sim 0.5$ K) y el molibdeno con seis ($T_c \sim 1$ K) dan una aleación RuMo con $T_c \sim 10.6$ K. Esto constituye la base de lo que se suele denominar la regla de Matthias. También descubren que las especies químicas con la estructura denominada A-15 poseen temperaturas aún más altas; el primero de los compuestos A-15, descubierto en 1953, V_3Si , presenta una T_c de ~ 17.1 K.

En 1971, Matthias decía: "Aunque la superconductividad a temperatura ambiente será siempre un sueño, temperaturas críticas del orden de 25 a 30 K son claramente posibles y desencadenarán una auténtica revolución tecnológica³.

El compuesto con esta estructura, A-15, de T_c más alta (23.2 K) es el Nb_3Ge , que hasta 1986 ha sido el material de mayor T_c . Como dijo Matthias, pues, con temperaturas de este orden, se han desarrollado aplicaciones importantes de la superconductividad, utilizando, por razón de sus mejores propiedades mecánicas la aleación Nb_3Sn , a pesar de tener una temperatura crítica algo menor ($T_c = 18.05$ K). Las aplicaciones desarrolladas tienen que ver esencialmente con los solenoides superconductores. De entre ellas destacan, aun más que los sistemas de levitación aludidos anteriormente, los solenoides para los aceleradores de partículas y las técnicas de resonancia magnética nuclear, incluyendo las de imagen de los organismos vivos. Por lo que se refiere a los electroimanes superconductores se han alcanzado campos de hasta 23 Tesla a 4.2 K, lo que ha ampliado grandemente el margen de estudio del magnetismo.

El cuarto momento histórico en el desarrollo de la superconductividad, en cierto modo el más importante después del descubrimiento de Onnes, lo constituye el establecimiento de la teoría microscópica de la superconductividad, de Bardeen, Cooper y Schrieffer, publicada en 1957, que les valió el Premio Nobel en 1972. Estos autores desarrollan el concepto de pares de electrones, llamados pares de Cooper, que interactúan entre sí a través de las vibraciones de la red y en los que los electrones tienen velocidades y espines opuestos, de tal manera que el baricentro del par es estacionario en ausencia de corriente. En esta teoría aparece una zona de energías

3. B.T. Matthias, *Physics Today*, 23-28, x (1971)

prohibidas "superconducting gap", Δ , que se extiende a ambos lados de la energía de Fermi de los electrones de conducción.

Δ , el parámetro superconductor más importante en la Teoría BCS se obtiene según

$$2\Delta(0) = 3.52 k_B T_C$$

donde k_B es la constante de Boltzman, y 3.52 es una "constante universal" para los superconductores que cumplen la teoría BCS⁴. En la Tabla I, se recogen los valores experimentales de $2\Delta / k_B T_C$:

Tabla I.- Valores de la constante de la ecuación BCS

Elemento	$2\Delta/k_B T_C$
Al	3.53
In	3.63
Hg	4.6
Pb	4.3
Sn	3.51
Ta	3.5
Nb	3.6
V	3.4
Zn	3.44

Puede observarse que el acuerdo es en general, pero no siempre, bueno.

La zanja varía con la temperatura, y para valores ligeramente inferiores a T_C vale

$$\Delta(T) \sim 3.2 k_B T_C (1 - T/T_C)^{1/2}$$

A temperaturas más bajas varía más lentamente con T alcanzándose un valor estable a $T \sim T_C / 2$

$$\Delta(T_C / 2) = 1.76 k_B T_C$$

A pesar de su complejidad, la teoría BCS no tiene carácter predictivo y, más aún, es sólo una teoría cualitativa, y así el valor calculado para la zanja de energía Δ no se

4. M.A. Alario Franco y J.L. Vicent, *Superconductividad*, Eudema, Madrid 1991, pág. 78.

cumple en muchos casos, en particular en el mercurio (!) y en el plomo de entre los elementos, ni en muchas aleaciones. Por ello se han desarrollado otros modelos que escapan al alcance de esta memoria⁵.

Otra característica importante del denominado modelo BCS es la extensión espacial del par, denominada longitud de coherencia, ξ , que viene dada por la expresión

$$\xi = \tau v_F = \hbar v_F / 2 \pi \Delta$$

donde v_F es la velocidad de Fermi del electrón, velocidad que poseen los electrones que tienen la energía correspondiente al nivel de Fermi. La longitud de coherencia puede llegar a ser del orden de unos miles de Amstrongs en los superconductores clásicos y de sólo unos diez en los superconductores de alta temperatura. Pero no se trata de realizar aquí un análisis histórico de la superconductividad, sino más bien de describir, los materiales en términos generales poniendo algún énfasis en los superconductores a los que más adelante volveremos.

Sobre la idea de material.-

El concepto de MATERIAL no es, desde luego, nuevo. En realidad, ya en 1937, sir George P. Thomson, célebre por su descubrimiento de la difracción de los electrones por los cristales y premio Nobel de Física en 1937, denominaba a nuestra época la "Edad de los *Materiales*"; esto, naturalmente, por extensión de la denominación habitual de los períodos tempranos de la historia de la civilización: Edad de Piedra, Edad de Bronce, Edad de Hierro.... Los materiales característicos de cada época, están, pues, tan indisolublemente ligados al desarrollo tecnológico de la Humanidad, que a partir del siglo XIX han sido utilizados para denominarlas. Esta denominación tuvo lugar, sin embargo tras un detalladísimo trabajo de arqueólogos, paleontólogos y geólogos que suprimieron las poéticas, pero ilusorias edades de Oro, de Plata, etc, y otras denominaciones basadas en criterios religiosos, filosóficos o artísticos⁶.

Habiendo pues observado que la Humanidad utiliza los materiales para denominar las diferentes épocas de su historia, ha llegado el momento de ocuparse del concepto de material. Como era de esperar para un término tan importante, existen diferentes definiciones; veremos a continuación algunas de ellas.

En la bibliografía francesa, se entiende por

*"MATERIAU: n m. (singulier refait d'après matériaux, pluriel du matériel): solide dont les propriétés (chimiques, mécaniques ou physiques) en permettent un usage très spécifique"*⁷

aunque, para Y. Queré⁸:

-
5. M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, McGraw Hill, New York, 1975
 - P.-G. de Gennes, *Superconductivity of metals and alloys*, Benjamin, New York, 1966.
 6. M. Kranzberg y C.S. Smith, *Mat. Sci. Engineering*, **37** (1), 66 (1979).
 7. J. Argenault, *La chimie, dictionnaire encyclopedique*, Dunod, París, 1991.
 8. Y. Queré, *Physique des matériaux*, Edition Marketing, París, 1988.

"On appelle matériaux, ceux parmi les solides qui jouent un rôle significatif dans l'évolution de notre environnement et de nos civilisations. C'est dire que le mot est assez générale por désigner des solides aussi différents que l'acier inoxidable ou les semiconducteurs, les bétons ou les émulsions photographiques, les polymères ou les roches du manteau terrestre. C'est dire aussi qu'il serait a la fois vain et inutile de tenter d'être exhaustif..."

Por otra parte, para Hondros⁹, la definición es sensiblemente más breve, aunque también más amplia:

"The term material denotes any physical stuff that is used by man to make (the) things he needs".

Obviamente, podríamos continuar buscando en los tratadistas o simplemente en los autores más reconocidos. No obstante, en un intento de llevar la idea a su expresión más sucinta, hace algún tiempo que propusimos¹⁰ para material la definición de *sólido útil*, aunque añadimos a continuación el complemento de *"con alto valor añadido"*, quizá algo materialista..., pero que refleja la importancia económica que los materiales han alcanzado en el mundo actual. Buen ejemplo de ello es la consideración que los materiales poseen para el Ministerio de Industria y Comercio Exterior de Japón, uno de los países paradigmáticos en el desarrollo de los materiales, y que los considera como *la llave para el desarrollo tecnológico del futuro*.

Cabe preguntarse el porqué del paradigma; o sea, porqué en Japón los materiales tienen tanta importancia, a pesar de que no tienen programas militares como las otras grandes potencias. Uno de los principales motores es el afán de innovación, reflejado no sólo en las grandes compañías sino también por los japoneses individualmente, que se sienten orgullosos de llevar una cámara fotográfica --¡o varias!--, más avanzada, o un reloj con más funciones. Y, también, al dominio de los sistemas de mercadotecnia...

Un ejemplo interesante de esto último lo constituye el caso de la fibra de carbono, descubierta casi simultáneamente, en 1954, en Japón donde se comercializó con el nombre de PAN, derivado de "PoliAcriloNitrilo" - y en Estados Unidos, donde se denomina "rayon". Cinco años después, Unión Carbide dominaba el mercado mundial; en los años setenta, sin embargo, son las compañías japonesas Toray, Mitsubishi Rayon y Toho Rayon, las que controlan un 90 % del total mundial. Más aún, la fibra Pan, que es seis veces más fuerte que el acero y tres veces más ligera que el aluminio, fue seleccionada para fabricar la puerta de la lanzadera espacial norteamericana.

En todo caso, parece claro, por lo que ya va escrito, que los materiales constituyen uno de los mejores ejemplos de interrelación entre la Ciencia y la vida diaria.

9. E.D. Hondros, *Int. J. Mat. Prod. Techn.* 1 (1),47,(1986).

10. M.A. Alario Franco, *Los Nuevos Materiales, Revista Complutense*, (1987).

Los primeros materiales.-

En esta línea de desarrollo, la piedra, la piedra de sílex, es el primer material utilizado por el hombre en el sentido que hoy damos a la palabra material, hasta el punto de que algunos historiadores¹¹ consideran que las primeras ciudades se desarrollaron como núcleos para el intercambio del sílex y, quizá, otras piedras, coloreadas, utilizadas en la decoración y el adorno.

Los primeros materiales que utilizó el hombre fueron naturalmente los materiales naturales que estaban a su alcance: Piedra, hueso, madera, cuero y fibra.

La edad de piedra, que se extiende entre los 100.000 y 800.000 años anteriores a Cristo, presencia así mismo el desarrollo del fuego, que por causas ya estrictamente naturales, como los producidos por los rayos, o artificiales, en el choque del pedernal, esto es, el propio sílex, con la pirita, produciendo la chispa, permite el desarrollo de la primera combustión industrial, la combustión de la calcita para fabricar cal. Esto constituye en realidad el primer ejemplo de *piro-tecnia*, -en el sentido etimológico- a gran escala. Parece sin embargo que ésto pudo estar precedido de otro proceso a media escala: la calefacción del sílex para facilitar su exfoliación.

Es interesante recordar aquí que a pesar de (o ; quizá debido a!) el desarrollo de nuestra civilización en comparación con la Edad de Piedra, los estudiantes de una clase de la Universidad de California en Berkeley fueron incapaces de fabricar instrumentos comparables a los del paleolítico tras varias horas de intentar labrar unos bloques de sílex con instrumentos rudimentarios¹².

Por la misma época se debió iniciar la preparación de pigmentos por medio de la calefacción de los hidróxidos de hierro.

Es, sin embargo, la arcilla, el primer material al que el hombre dio propiedades nuevas por medio de la tecnología, haciendo un material duro a partir de uno blando y fuego (calor). Esto supuso un cambio importantísimo, ya que implicaba modificar la naturaleza de los materiales naturales y, más aún, supuso un enorme estímulo en cuanto al desarrollo de la humanidad, ya que multiplicó la fe del hombre en su propia capacidad¹³. En este sentido, debe ciertamente decirse que en la denominación de las edades de la civilización se olvidó la Edad de la Cerámica.

También tiene gran interés ver la influencia de los diferentes materiales en el desarrollo de la civilización en todas sus formas. Así, en Egipto, a partir de una planta herbácea de las orillas del Nilo, se desarrolló el *papiro*, en el que se podía escribir con pinceles y hacer un trabajo tan elaborado como el de la escritura jeroglífica, mientras que en Mesopotamia, con la utilización de la arcilla se desarrollaron las tablillas, en las que era necesaria la utilización de punzones lo que permitía mucha menos versatilidad en las formas escritas, y de ahí la escritura cuneiforme.

11. J. Jacobs, *The economy of cities*, Random House, New York, 1963.

12. W. Sullivan, *The New York Times*, 5 de abril de 1965; citado en *The materials rebvolution*, Editor T. Forest, MIT Press, Cambridge, Mass, 1988.

13. M. Kranzberg y C.S. Smith, *Mat. Sci. Eng.* 37, 69 (1971).

Es así mismo probable que esos primeros trabajos sobre la cerámica condujeran al descubrimiento de la reducción de los óxidos y otros minerales metálicos, lo que se cree ocurrió hacia unos 5.000 años a.C. Naturalmente, esto llevó al hombre al arte de la pintura, mientras que el de la escultura le había precedido con la utilización de materiales naturales: marfil, hueso, madera, piedra..

A su vez, el desarrollo de la agricultura requirió, y en buena medida forzó, la búsqueda de nuevos materiales para construir el arado, las muelas o los trillos. Aunque estos útiles no lo eran en realidad tanto, es obvio que el desarrollo de una nueva fuente de alimentos, más segura que la siempre aleatoria caza, dio al hombre más tiempo libre y ello le permitió dedicarse a la búsqueda de nuevos objetos y de nuevos materiales con los que realizarlos, como en las vasijas y platos de cocina. Claro está que esto llevó inexorablemente a una disminución en el número de pieles *lo que condujo a la búsqueda de fibras* y de los útiles necesarios para tejerlas.

Tras la piedra, el hombre comenzó a utilizar el cobre, que ocasionalmente aparece nativo, junto con algo de oro y de plata. Esta utilización de los metales, probablemente se inició en Anatolia, unos 8.000 años a.C., pero existen vestigios del mismo tipo y unos 5.000 años de antigüedad en la región de los grandes Lagos en América del Norte. Sin embargo, el desarrollo efectivo del uso de los metales no se alcanzó realmente hasta que se descubrió la reducción de los minerales metálicos. Esto tuvo una doble ventaja¹⁴, de una parte, los minerales de cobre son ciertamente mucho más abundantes que el cobre nativo, pero además, este paso abrió la puerta a las aleaciones, lo que, como también decíamos más arriba acerca de los materiales superconductores metálicos, permitía un sinnúmero de combinaciones. Si bien las primeras aleaciones parece ser que fueron de cobre y arsénico, incluyendo la utilización del mineral algodinita Cu_8As ¹⁵, el paso definitivo fue el desarrollo del bronce, y ahí puede señalarse el comienzo de la Metalurgia y, obviamente, el principio de la Edad de Bronce. Este a su vez va acompañado del comienzo de la distribución del trabajo, y de la organización del transporte de lo que indudablemente constituye lo que hoy llamamos materias primas y consecuentemente del inicio del comercio. Aunque con la llegada del bronce, los materiales empiezan a formar parte de la civilización como instrumentos de uso diario: cubiertos, vasos, armas, todavía son instrumentos costosos y por lo tanto de reducida difusión. La llegada de la Edad de Hierro, unos 1.200 años A.C., supone un cambio tanto cualitativo como, sobre todo, cuantitativo, ya que al ser los minerales de hierro mucho más abundantes que los de cobre, la fabricación de utensilios se ve enormemente facilitada y abarata.

La agricultura se ve así mismo simplificada por la llegada del hierro, y los implementos agrícolas como la azada, la reja, la hoz, etc, se hacen también mucho más asequibles; prueba de ello son los restos encontrados en Palestina correspondientes a unos 1.000 años a.C. Algo después se utilizaban las hachas de hierro con profusión en la entonces toda verde Europa, para convertir el terreno forestal en terreno agrícola. Las inevitables consecuencias que eso tuvo en el clima, por entonces desde luego

14. M. Kranzberg y C.S. Smith., *loc. cit.* pág. 72.

15. M. Kranzberg y C.S. Smith., *loc. cit.* pág. 75.

insospechadas, se notan aún, y se seguirán notando, en nuestro entorno. La influencia de los materiales es pues notoria, y siempre con sus dos posibles vertientes: favorable y desfavorable.

En este sentido, se ha dicho que el descubrimiento del hierro supuso un principio de democratización¹⁶. Pero también supuso la posibilidad de armar ejércitos mayores... La idea se ha llevado hasta el extremo de pretender que, así como el bronce supuso la centralización del poder económico y de la autoridad política en unos cuantos aristócratas, la utilización del hierro amplió el poderío económico a una más numerosa clase de artesanos y comerciantes y condujo, en última instancia, a la democracia ateniense¹⁷; (cabe señalar aquí que, en una época posterior, el descubrimiento de otro material, la pólvora, contribuyó a la pérdida de soberanía de los señores feudales al hacer vulnerables los castillos). Pero además, los griegos utilizaron con profusión todos los materiales a su alcance, consiguiendo con ellos uno de los hitos más evidentes de lo que llamamos la cultura occidental, en particular en escultura, arquitectura y, aunque quizá algo menos en cerámica, la que en todo caso conocemos peor, probablemente, por la mayor dificultad de conservación de éstas. Sin embargo, los griegos no descubrieron ningún nuevo material...

Los romanos, por el contrario, pueden considerarse descubridores de uno de los materiales más utilizados a lo largo de la historia, el cemento, y que continúa siendo, en términos de peso, el material estructural más utilizado por el hombre. De hecho, la producción de cemento de un país se ha utilizado como índice de desarrollo económico, quizá para hacer bueno el dicho ¡"*Quand le batiment va, tout va !*".

Si bien la cal se empleó desde tiempos remotos como construcción, siendo probablemente utilizado por primera vez por los etruscos, la adición, ¿accidental? de alúmina y sílice a la piedra caliza, y su posterior pirólisis, da lugar a un material que convenientemente hidratado origina el cemento, un material extraordinario, capaz de cristalizar -fraguar y endurecerse- incluso bajo el agua, lo que, obviamente, no se puede hacer con la cal. Con él, los romanos fueron maestros en el arte de la obra pública: puentes, acueductos, coliseos...

Sin embargo, aunque fueron los romanos los descubridores de este material, utilizando para ello las abundantes puzolanas de la península transalpina, el cemento Portland, que es básicamente el que utilizamos hoy, fue patentado por J. Aspdin, en 1824, sobre la base de la calcinación de una mezcla de cal, arcilla y agua, que posteriormente es triturada, molida y rehidratada, lo que da lugar al proceso de cristalización; claro, los romanos, inventores también del Derecho, olvidaron el Derecho de la propiedad intelectual y el asunto de las patentes ...

Por otra parte, el primer edificio de cemento armado fue la Iglesia Metodista de Oak Park, Illinois, EE UU, diseñada nada menos que por Franck Lloyd WRIGHT, en 1906. No obstante, es probablemente en la arquitectura, tanto religiosa como profana,

16. M. Kranzberg y C.S. Smith, *loc. cit.* pág. 82.

17. Referencia 11, pág. 106.

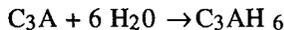
de Antonio Gaudí donde el cemento ha alcanzado su cima como material de construcción artística.

El cemento Portland tiene una complicada composición en la que intervienen principalmente óxidos mixtos de silicio, aluminio y calcio, junto con menores proporciones de magnesio y sodio. Ello hace que la bibliografía técnica sobre el cemento se aparte de la nomenclatura y formulación habituales en Química Inorgánica y se adopte una específica basada en las iniciales de los elementos metálicos que intervienen. En la Tabla II se recoge la composición media, de acuerdo con Anderson¹⁸, del cemento Portland.

Tabla II. Composición del cemento Portland

Constituyente	Fórmula Abreviada	% en Peso
Silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)	C ₂ S	28
Silicato tricálcico (3CaO.SiO ₂)	C ₃ S	46
Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	C ₃ A	11
Alumino-ferrita tetracálcica (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	C ₄ AF	8
Yeso (CaSO ₄)		3
Magnesia (MgO)	M	3
óxido cálcico (CaO)	C	3
óxido de sodio (Na ₂ O)	N	.5
óxido de potasio K ₂ O	K	<.5

Y más complicados aún son sus procesos de hidratación, tanto en términos cinéticos como mecanísticos. Baste decir a este respecto que la primera hidratación, que se representa abreviadamente por



18. J.C. Anderson, K.D. Leaver, R.D. Rawlings y J.M. Alexander, *Materials Science*, Chapman & Hall, 4ª Edición, 1990, pág. 322.

se debe decelerar, por adición de una pequeña cantidad de yeso. Este cubre la superficie dando lugar a un sulfoaluminato cálcico, conocido con el nombre de "ettringita", que cubre los granos del C₃A. Sin embargo, el C₂S tarda unos seis meses en hidratarse en condiciones normales de humedad y temperatura. Por lo demás, pequeñas modificaciones en la composición de la mezcla inicial dan lugar a diferentes tipos de cementos Portland de los cuales se utilizan principalmente cuatro: *ordinario*, *rápido*, *de baja temperatura* y *sulfato-resistente*. Por supuesto que existen muchas más formulaciones para los innumerables tipos de cemento. Esta complejidad, innata en muchos de los materiales, ha hecho que durante muchos años, el progreso del conocimiento de los mismos fuese esencialmente empírico.

Materiales compuestos.-

Sin embargo, los progresos que se realizan en la química del cemento han dado recientemente lugar al denominado PIC, de su acrónimo inglés "Polymer Impregnated Concrete", desarrollado por A.J.Mattus y colaboradores en los laboratorios de la empresa Martin Marietta¹⁹. Se trata de un material compuesto de poliestireno y cemento, en el que tras el fraguado de éste y por medio de un catalizador se consigue llenar los poros con el polímero y frenar el ataque por la humedad.

El cemento tiene muy buena resistencia a la compresión, pero mucho menos a la tensión, aproximadamente 1/10 de aquella, por lo que, a menudo, se le refuerza con cilindros de hierro, lo que constituye el cemento armado, o con piedra de río o grava (las peladillas de arroyo de que hablaba D. Quijote a Sancho), lo que se denomina hormigón.

Cemento armado y hormigón constituyen, en realidad, los primeros ejemplos **artificiales** de "materiales **compuestos**" los denominados *composites* en la bibliografía en lengua inglesa, y que nuestro Vocabulario Científico Técnico denomina materiales **híbridos**, y define como "*cada uno de los materiales obtenidos con varias sustancias a fin de lograr propiedades que ninguna tiene por separado*".

Es difícil resistir la tentación de contar, llegados a este punto, la manera en que un conocido profesor explicaba el "fundamento" de los materiales compuestos. Recordaba a este respecto que la amante de Bernard SHAW, el celeberrimo dramaturgo irlandés le pedía a este con insistencia que tuvieran un hijo. "*Imagina*, decía la amante, *si tuviese mi belleza y tu enorme inteligencia*"; a ello, con su habitual sorna, respondía el autor, desde su algo mefistofélico semblante: "*imagina tú lo que sería si tuviera mi belleza y tu inteligencia*". Bueno, pues todo esto viene a cuento para indicar que la fabricación de materiales compuestos, o híbridos, es algo más difícil de lo que uno pueda imaginar a primera vista. De hecho, se trata de mezclar o combinar dos o más micro o macroconstituyentes que sean de diferente composición química y estructura e insolubles y den lugar a propiedades combinadas de ambos o que unos refuercen las de otros.

19. Chemistry in Britain, Febrero, 1993

El principio básico de los materiales compuestos es bastante sencillo. Si, por ejemplo, se trata de reforzar las propiedades mecánicas de un material, podemos pensar en la utilización de fibras del mismo, de tal manera que la propagación de una grieta quedara circunscrita a la dimensión de la fibra. Si ensamblamos un racimo de estas fibras y las asociamos por medio de un polímero que las mantenga unidas, y al mismo tiempo proteja la superficie de las mismas del ataque exterior, bien sea mecánico-abrasión- o químico, tendremos un material compuesto con propiedades mecánicas reforzadas.

Evidentemente, hay que conseguir que ambos materiales sean compatibles y que su asociación no de lugar a un deterioro de las propiedades de uno por reacción química con el otro.

A pesar de esta dificultad, desde los parachoques de los coches a los cordajes de las raquetas de tenis, de los chalecos antibala a las tablas de esquiar, de las pértigas de salto a los pistones de los motores Diesel, de los muelles de válvula a las palas de helicóptero, de las antenas para radiocomunicaciones a los mástiles y cascos para veleros marinos como para los fuselajes de los veleros aéreos, los materiales compuestos van incrementando su presencia en la vida diaria y contribuyendo a la mejora de marcas y otras hazañas.

Existen diferentes tipos de materiales compuestos, y para su clasificación se atiende tanto al tipo de componente que podemos llamar interior, como al material que forma la matriz. El primero constituye el soporte de las propiedades mecánicas, y suele estar formado por fibras de los materiales más diversos, como el vidrio, la alumina, el carbón, el boro, el carburo de silicio, o diferentes metales, en particular los refractarios, como el wolframio o el molibdeno, o alguno de los aceros austeníticos, e incluso algunos materiales orgánicos, de los que el ejemplo más conocido es, probablemente, el denominado "Kevlar", un nylon aromático. El material interno puede estar también en forma policristalina, y en esos casos se utilizan así mismo los materiales más diversos como grafito, carburo de boro, alumina y un largo etcétera²⁰.

Por lo que se refiere a la matriz, ésta suele ser polimérica, pero cada vez se descubren más materiales compuestos de matriz metálica y, más recientemente, materiales compuestos de matriz cerámica. Obviamente, las posibilidades de cualquiera de estos grupos son amplísimas en cuanto a la obtención de propiedades mecánicas "a medida"; su número crece sin embargo de manera casi ilimitada si se hacen combinaciones de más de dos de ellos.

Un último ejemplo de los mismos lo constituyen los "*cermets*" acrónimo inglés de la denominación "*ceramic-metal*", denominados en español cerametales o materiales cerámicos de matriz metálica, que combinan fortaleza y estabilidad a alta temperatura, incluso en atmósferas no inertes.

20. J.C. Anderson *et al*, *op. cit.* pág. 326.

¿Ha dicho Vd. Compuestos?, : No sólo, los elementos también.-

Hemos visto que, combinando elementos químicos de manera adecuada, se pueden conseguir materiales con propiedades y aplicaciones extremadamente variadas e interesantes, ya sea ello por medio de métodos empíricos. Existen sin embargo "cuerpos simples", cuyas propiedades son también extremadamente interesantes y dependen en gran medida de su grado de pureza. De entre todos los *Elementos Químicos*, pues, naturalmente, de ellos se trata, quizá el grupo del carbono sea el que presente características más extraordinarias, incluyendo la no menor de la evolución gradual y progresiva de las mismas al ir pasando de un elemento al siguiente. Que no se nos malentienda: esta es una característica del Sistema Periódico o, para ser exactos, esta es una característica general de la manera en que la Naturaleza se ha dotado de los elementos químicos. Pero en el grupo 14, antiguo grupo IV del Sistema periódico, esta característica se observa en grado sumo: pasamos en él gradualmente de un aislante eléctrico durísimo a un metal bastante blando como el plomo, y todas las propiedades -con la excepción, quizá, de la electronegatividad, pero su discusión nos alejaría demasiado de nuestro presente propósito- cambian de manera gradual, manteniéndose la misma estructura -diamantina, tetraédrica- hasta llegar al plomo.

Para empezar, el propio carbono es, de lejos, el elemento químico de propiedades más variadas y, ya en sus cinco modificaciones alotrópicas cristalinas, incluyendo la molecular, de la que en seguida nos ocuparemos, y en la forma *amorfa*, presenta propiedades como material por antonomasia.

Dureza incomparable y, ¡ay!, fragilidad, en cierta medida consecuencia de aquella, resistencia eléctrica muy alta, conductividad térmica enorme, lo que tiene que ver con la perfección de la estructura, especialmente si es isotópicamente puro²¹, (nótese que, el decir isotópicamente puro, implica que el material artificial es superior al natural, que es isotópicamente impuro) transparencia, reflectividad, constituyen las características inigualadas, y probablemente inigualables de la forma diamante, quizá el más destacado material *tridimensional*; ejemplo ideal de molécula gigante, en realidad, se trata ya de lo que solemos denominar materia condensada, y especie química en la que el enlace covalente alcanza su quintaesencia.

Exfoliabilidad, conductividad eléctrica alta y anisotrópica, conductividad térmica relativamente alta, espacio interlamina sustrato de una extensísima química suave o de intercalación: características igualmente difíciles de mimetizar por materiales artificiales, son los *algunos* de los aspectos más significativos del grafito, ejemplo por excelencia de material *bidimensional*. Grafito que a su vez da lugar a *nuevos* materiales: conductores iónicos, superconductores -aunque, hasta ahora, con temperaturas críticas que los hacen técnicamente marginales pero, por supuesto, no científicamente ininteresantes...

21. T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.J. Fleischer, L. Wei, P.K.Kuo, R.L. Thomas y R.W. Pryor, Phys Rev B42 (2), 1104 (1990).

Durante años, la preparación del diamante a partir del grafito ha sido uno de los desafíos más ambiciosos de los científicos que se ocupan del estado sólido. Aunque la historia de este ya conseguido éxito es demasiado larga como para ser aquí contada, sí cabe decir que, en la actualidad, por medio del crecimiento de cristales en fase de vapor es posible crecer películas delgadas de diamante, ¡ a la presión ambiente, o inferior!²². Por lo demás, la aplicación más espectacular de estas películas está en su utilización como soporte de dispositivos en microelectrónica, ya que aunan, como el propio diamante masivo, buena conductividad térmica y casi nula conductividad eléctrica.

Y llegamos a las formas moleculares discretas del carbono, los fullerenos, para algunos las "moléculas de moda", para muchos más, uno de los materiales más prometedores del futuro inmediato. Prevista teóricamente por OSAWA en 1970 y descrita por él mismo como posible ejemplo de *superaromaticidad*, lo que no ha resultado cierto; buscada, sin éxito, entre la evidencia circunstancial de largas cadenas carbonadas en el polvo interestelar²³; calculado, con éxito, su diagrama de orbitales moleculares²⁴, la molécula C₆₀ ha sido recientemente encontrada al hacer saltar un arco voltaico entre electrodos de grafito situados en una atmósfera de helio²⁵ y, poco después, en el bastante más prosaico lugar del hollín de las chimeneas, del que puede

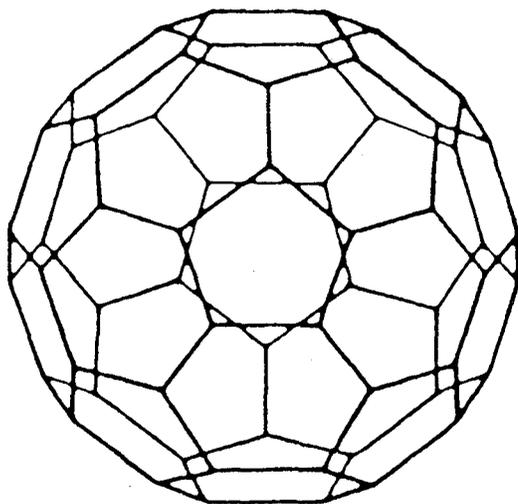


Fig. 3. Estructura geométrica de la molécula de fullereno, C₆₀.

22. J.C. Angus y C.C. Hayman, *Science* **241**, 913-921 (1988).

23. H.V. Kroto, A.W. Allaf y S.P. Balm, *Chem. Rev.* **91**, 1213-1235 (1991).

24. R.A. Davidson, *Theoretica Chim. Acta*, **58**, 193 (1991).

25. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **318**, 162-3 (1990).

ser extraído por cristalización en benceno. Su forma, geodésica, constituida por 60 átomos de carbono unidos en 12 pentágonos y 20 hexágonos en un icosaedro truncado, fue propuesta en 1985 por KROTO et al²⁶ y ha sido confirmada por el equipo descubridor del método de preparación, por medio de espectroscopía en el infrarrojo y difracción de rayos X, por el propio grupo de Kroto utilizando resonancia magnética nuclear y por numerosos otros equipos en una carrera con precedentes -la de los superconductores de alta temperatura, de los que pronto nos ocuparemos-. La determinación de la estructura cristalina demostró que, a temperatura ambiente, las moléculas presentan desorden orientacional, en otras palabras: giran, por lo que la estructura se puede describir como una red cúbica centrada de esferas, grupo de simetría Fm(-3). Sin embargo, a baja temperatura, por debajo de 249 K, las moléculas de C₆₀, se encuentran ordenadas y la simetría que adoptan es la de una red cúbica simple describible en el grupo espacial Pa(-3). En estas condiciones, las regiones pobres en densidad electrónica de los pentágonos se aproximan a las regiones ricas en densidad electrónica de los pentágonos de las doce moléculas vecinas más próximas, alcanzándose así una interacción óptima²⁷.

La denominación geométrica de esta molécula sería la de truncadoicosaedreno; sin embargo, el más bello nombre de *Fullereno* fue sugerido por KROTO, en honor del arquitecto Buckminster Fuller, autor de numerosos edificios en forma de cúpulas formadas por exágonos y pentágonos, y en particular del espectacular pabellón de los Estados Unidos en la Exposición Universal de Montreal en 1967. Aunque la costumbre quiere que el nombre de una molécula o mineral sea el de su descubridor, parece razonable que en este caso se conculque la norma, al haber habido tantos equipos, e investigadores implicados en el caso. Lo que está, desde luego, claro es que el nombre de Fullereno, aun heterodoxo, es más práctico que el que le corresponde de acuerdo con las normas de nomenclatura propuestas por la Iupac²⁸ y que, sin más comentarios, figura acto seguido:

Hentriacontaciclo (29.29.0.0^{2.14} .0^{3.12} 0^{4.50} 0^{5.10} 0^{6.58} 0^{7.55} 0^{8.53} 0^{9.21}
 0^{11.30} 0^{13.18} 0^{15.30} 0^{16.28} 0^{17.25} 0^{19.34} 0^{22.52} 0^{23.30} 0^{26.49} 0^{27.47} 0^{29.45}
 0^{32.44} 0^{33.60} 0^{34.57} 0^{35.43} 0^{35.56} 0^{37.41} 0^{38.54} 0^{39.51} 0^{40.48} 0^{42.46} } hexa
 conta-1,3,5(10),6,8,11,13(18),14,16,19,21,23,25,27,29(45),30,32(44),33,35
 (43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,59-triconteno

26. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature (London)*, **347**, 354-358 (1990).

27. P. Davd et al, *Nature* **353**, 147 (1991).

28. P. Rose, citado por H.W. Kroto en *Chem. Rev.* **91** 1213-1235 (1991).

Cabe, obviamente, preguntarse porqué incluimos al fullereno entre los sólidos útiles, entre los materiales. La respuesta es, o puede ser múltiple; baste con decir que el C₆₀ tratado con metales alcalinos o alcalino-térreos da lugar a materiales superconductores²⁹, que tratado a altas presiones, a temperatura ambiente, origina nada menos que ¡diamantes!³⁰, que utilizado como dopante de polímeros tipo polivinilcarbazol (PVK) suministra materiales fotoconductores³¹, que combinado con tetrakis (dimetilamino) etileno, C₂N₄ (CH₃)₈, origina materiales ferromagnéticos moleculares con temperaturas muy altas en comparación con las hasta ahora conocidas en "imanes moleculares" - ver más adelante -, T_c ~ 16. 1 K (!)³² -, o que C₆₀ es el sustrato de una nueva química de materiales *endoédricos* originada al introducir átomos, hasta ahora He, Ne, La, Cs, Zr, Hf, Ti, U, Sc, Y, e incluso de cúmulos metálicos (los "*metal clusters*" de la bibliografía en lengua inglesa), como Sc₃ @ C₈₂ o Sc₂@ C₈₀ -donde el símbolo @ indica que se trata de especies endoédricas-; cabe señalar, no obstante, que si bien todos esos complejos endoédricos han sido detectados por espectroscopía de masas, su aislamiento como especies manejables a escala de laboratorio es todavía problemática.

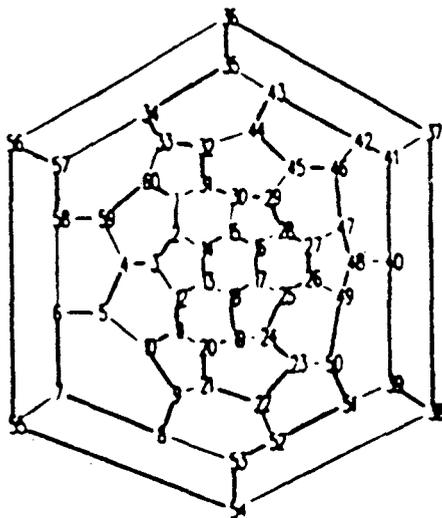


Fig. 4. Disposición ordinal de los enlaces en la molécula C₆₀.

32. P.W. Stephens, D. Cox, J.W. Lauher, L. Mihaly, J.B. Wiley, P.-M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J.D. Thomson y F. Wuld, *Nature* 355, 331-2 (1992)

La posible inserción de especies químicas más complejas dentro del icosaedro permite predecir su utilización como vectores de medicamentos para funciones específicas en una medicina que no es tan surrealista, ni está tan lejos como puede parecer a simple vista. Esto es especialmente cierto si se tienen en cuenta dos datos más: En primer lugar, que el fullereno menor podría ser el C₃₀, y el mayor (al menos hasta Febrero de 1993, C₃₅₀) por lo que se refiere a las especies esféricas o al menos cuasiesféricas-cerradas, o más bien, si se consideran especies abiertas, los microtubos grafíticos recientemente encontrados por Ijima,³³ ¡también en los experimentos con el arco voltaico!, pero esta vez en los electrodos. Pero es que esos mismos tubos se han encontrado a continuación en otros materiales laminares como el sulfuro de molibdeno; e incluso se conocían ya, aunque no se les había dado la importancia que parecen tener, en el silicio³⁴; en segunda instancia, que se está desarrollando a toda velocidad una nueva química ¿orgánica?, no sólo, más bien diremos molecular, de sustituyentes en los fullerenos que abre posibilidades sin límite, sobre todo si la combinamos con todos los casos anteriormente citados para el propio C₆₀. Una palabra para terminar este apartado. La geometría geodésica de la molécula de C₆₀ no es en realidad inédita en la química de los elementos. Como ha señalado recientemente Greenwood³⁵, el icosaedro truncado B₆₀ se había observado en los primeros años sesenta en la estructura del Boro elemental β-romboédrico. En dicha estructura, la unidad B₆₀ encierra a, y está unida con, otros 24 átomos de boro que forman dos icosaedros inscritos en el anterior. Una vez más, pues, como dice Salomón en el Eclesiastés: *Nihil nove sub sole*.

Nos referíamos más arriba a los imanes moleculares. Teniendo en cuenta, el valor económico del mercado mundial de imanes, que se cifra actualmente en 2×10^{11} pesetas, es obvio que la investigación en materiales magnéticos es una de las más desarrolladas de este campo. Dentro de los materiales moleculares, a finales de los años setenta se había preparado un compuesto formado por la tetrafenilporfina de manganeso y el tetracianoetileno [MnTPP][TCNE], en el que se habían observado propiedades magnéticas poco frecuentes. Muy recientemente, se acaba de determinar la estructura y propiedades de esta especie por J. Miller *et al*, de los laboratorios du Pont. La temperatura de Neel, característica de los ferromagnéticos, es de 18 K, y resulta de una peculiar estructura en la que los iones manganeso interaccionan a lo largo de cadenas lineales formadas por unidades como la de la Figura 5.

Obviamente, si se consiguiese subir la temperatura de Neel manteniendo las posibilidades de la Química Molecular y de la Química de Coordinación que han llevado hasta ese imán, es probable que se pudiera añadir otro diez a la cifra de mercado antes indicada.

33. S. IJIMA, *Nature* **354**, 56-58 (1991).

34. M.J. Yacaman, comunicación personal (1991); véase también M.R.S. Symp. Proc., *Clusters*.
Materiales Research Society, Boston, 1991.

35. N.N. GREENWOOD, *Chem. Brit.* **28**, 1092 (1992).

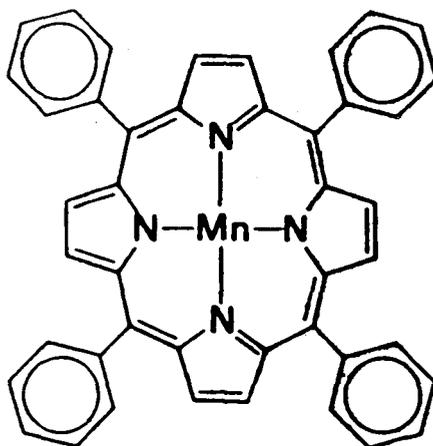


Fig. 5. Estructura del complejo [MnTPP]

Y en esto llegó ... el silicio.-

Si hay un material característico de la segunda mitad del siglo XX, este es, sin duda, el silicio. Incluso se le cita siempre como arquetipo de los *nuevos* materiales; quizá porque se ignora que el elemento químico de número atómico 14, fue descubierto y aislado por Berzelius en 1823, reduciendo el hexafluorosilicato potásico con potasio fundido. Ciertamente que, durante muchos años, la química del silicio fue sobre todo la química de la sílice y los silicatos, en la que se ilustraron personajes de la alcurnia de los Bragg en la determinación estructural inicial, Linus Pauling en el desarrollo de los principios básicos de la cristalografía y V.M. Goldschmidt en el establecimiento de los fundamentos de la geoquímica³⁶. En los propios silicatos subyace una de las más fértiles ideas en el campo de los materiales sobre la que luego abundaremos: con prácticamente los mismos átomos, asociados en una unidad básica común- el tetraedro [Si-O₄], los silicatos son unidimensionales -fibrosos-, como el asbesto; bidimensionales -laminares-, como las arcillas; tridimensionales -como la sílice.

También en este campo los materiales artificiales suministran propiedades que frecuentemente son más interesantes que las de los materiales naturales. En este caso se trata de las *Zeolitas*. Aunque la primera zeolita - *pedra que hierve* - fue descubierta

36. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *The chemistry of the elements*, Pergamon, Oxford 1984.

en la naturaleza por el sueco Cronstedt en 1756, y aunque se conocen unos cuarenta minerales con las características esenciales de las zeolitas - aluminosilicatos minerales cuyas estructuras presentan una muy desarrollada porosidad--, razón por la cual adsorben gran cantidad de agua y al calentarlas dan la sensación de hervir, se conocen muchas más zeolitas sintéticas, unas 130, en las que se puede controlar la distribución de tamaño de poros. De ahí que las zeolitas constituyan en la actualidad los catalizadores más empleados en la industria del petróleo, lo que supone bastantes miles de toneladas anuales.

Pero, volvamos al silicio: El desarrollo de las primeras calculadoras digitales a partir de 1945, inicialmente con tubos de vacío, iba a suponer un cambio radical en la civilización occidental. Especialmente, como consecuencia, sobre todo, del descubrimiento del transistor por Bardeen, Brattain y Shockley en 1947 - quienes, inicialmente, utilizaron un cristal de germanio -, los transistores a base de silicio empezaron por introducir nuevos hábitos en las radiocomunicaciones y por ende en la información. Posteriormente, los circuitos integrados³⁷ desarrollados a partir de 1958, permitieron el progreso de la microelectrónica: ordenadores cada vez más potentes y más pequeños. Y esto cambió completamente las posibilidades de cálculo y ordenación de datos. Los procesos de fabricación también cambiaron, y la miniaturización ha permitido fabricar circuitos integrados y microprocesadores que comportan multitud de transistores. En este sentido, es significativo del progreso realizado desde el descubrimiento de Bardeen *et al* que si bien el procesador 80286 de la firma *Intel* presentaba 128.000 transistores en una placa de unos 8 mm de lado, el último microprocesador, a punto de comercializarse por dicha firma con el nombre de *pentium* - y que es el último de la serie n86: 80586 - lleva ¡tres millones! de transistores en una placa que tiene aproximadamente un centímetro de lado. Claro que, también es significativo que la citada firma haya tenido unos **beneficios** de $1,2 \times 10^{11}$ pesetas en 1992.

La optoelectrónica, aplicación de la luz a la transmisión y tratamiento de la información, que, junto con una auténtica explosión de las comunicaciones, gracias a los satélites artificiales - alimentados por células solares basadas en el efecto fotovoltaico-, la televisión, las copiadoras a distancia o *telexes*, las redes de transmisión de datos, y algún etcétera, han modificado el mundo quizá más en los últimos veinte años que los anteriores veinte siglos, al menos en lo que a la información se refiere. Y la mayoría de estos cambios se han debido al conocimiento y control de la química del estado sólido de un material, el silicio. Pero no sólo del silicio puro, con purezas alcanzadas mejores de 10^{-12} e incluso 10^{-13} por gramo, esto es 10^{-3} a 10^{-4} ppb, probablemente el sólido más puro que se conoce, sino, especialmente, el silicio impurificado ex profeso con aceptores o donores de electrones, como boro y aluminio o fósforo y antimonio, respectivamente. La importancia del silicio es inmensa, hasta el punto de que refleja un índice de la diferencia entre países tecnológicamente avanzados y atrasados. La producción anual de silicio se sitúa en torno a 600.000 toneladas, sin

37. F.Sánchez Quesada y G. González Díaz, *Fotovoltaicos*, Eudema, Madrid, 1988.

embargo, del de alta pureza, ~ 99. %, "solo" se fabrican unas 150.000 toneladas, y cantidades decrecientes de los de grado de pureza creciente. Es una obviedad que, aunque existe sílice en todos los países del mundo, fabricar obleas de silicio monocristalino puro y posteriormente impurificado sólo está al alcance de la media docena de naciones más adelantadas, con Japón y Estados Unidos a la cabeza. Es interesante señalar además que, si bien el procedimiento industrial habitual de fabricación de silicio puro pasa por la preparación, destilación y reducción del tetracloruro de silicio, a partir de la sílice, se ha puesto a punto recientemente un "nuevo" método de fabricación a partir del Na_2SiF_6 , producto de desecho de la industria de fertilizantes fosforados³⁸, por reducción con sodio metálico; esto es, el mismo método que utilizó Berzelius para aislar el elemento... hace 170 años.

El silicio, que hasta ha dado su nombre a un valle en las inmediaciones de la Universidad de Stanford, Palo Alto, California, donde con ese nombre se ha desarrollado un importante conjunto de empresas e industrias prácticamente todas basadas en la tecnología del silicio. Industrias que envejecen más deprisa que los componentes que fabrican (y hay pocos ordenadores que duren más de diez años), que desaparecen, que se dividen... En una palabra, la competencia en grado sumo.

¿Qué es eso de compuestos III-V ?

Una de las características más interesantes del estado sólido es la posibilidad de obtener sólidos isoestructurales que, al poseer átomos distintos, poseerán también diferentes propiedades físico-químicas. Veremos más adelante que ésta es una de las estrategias más rentables en el diseño de materiales, lo que se ha venido llamando ingeniería cristalina, pero que, a la luz de la importancia que están alcanzando las fases amorfas, habrá quizá que denominar ingeniería estructural, incluyendo tanto los materiales ordenados a larga como a corta distancia.

En esencia, la mera observación de la Tabla Periódica sugiere la posibilidad de preparar "nuevos" compuestos parecidos al diamante y demás elementos de su grupo, combinando los dos elementos que les preceden y siguen en el mismo periodo. Así se puede pensar en BN- nitruro de boro-, AlP -fosfuro de aluminio-, GaAs - arseniuro de galio, InSb - antimonio de indio-, etc, o incluso alternándolos, como GaP o AlAs, o, mejor aún, combinándolos, como en $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, etc. Dado que los grupos que anteceden y preceden al del carbono en la descripción "clásica" del sistema periódico se denominan III y V, lo que, dicho sea de paso, no refleja únicamente la disposición ordinal de los elementos sino sus máximos estados de oxidación respectivos, a ese conjunto de compuestos se le denomina Materiales III-V; naturalmente que cabe la posibilidad de, y existen, compuestos II-VI, como el CuSe, el CdTe, o el $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ - este, un destacado detector de la radiación electromagnética en la zona del infrarrojo -.

38. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *op. cit.* p.381.

Lo más interesante de esta familia de materiales radica precisamente en que, teniendo la misma estructura, todas sus propiedades cambian de manera progresiva, bien de unos a otros, bien entre sus soluciones sólidas. La Figura 6, recoge precisamente la relación existente entre la separación entre bandas y el parámetro cristalino, que sugiere la facilidad o dificultad para preparar soluciones sólidas y muestra claramente la evolución de sus propiedades electrónicas.

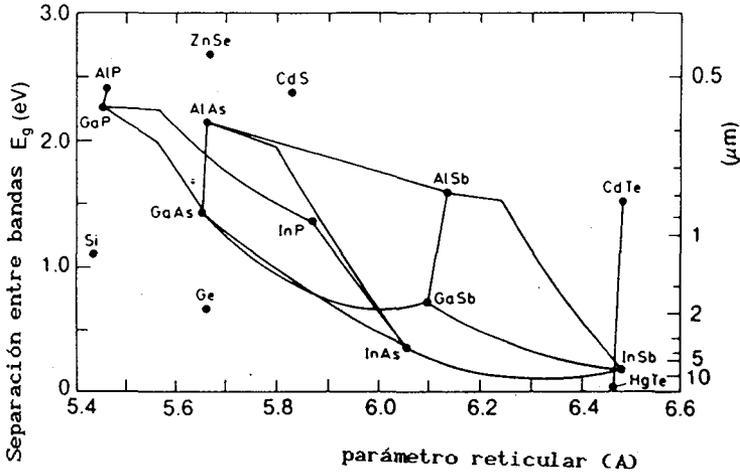


Fig. 6. Compuestos III-V: Separación entre bandas frente al parámetro reticular.

Quisiéramos destacar dos aspectos de estos "nuevos materiales" - pero antes debemos recordar, en relación con lo de "nuevos" -, que el primero de ellos, InP, se preparó por primera vez por Thiel en 1910, Tabla III.

Un primer aspecto es simplemente un apunte acerca de las ventajas del arseniuro de galio, como material de futuro, en realidad prácticamente de presente, en algunas aplicaciones microelectrónicas que requieren alta velocidad. Efectivamente, los portadores electrónicos -no así los huecos positivos- tienen una movilidad entre cuatro y seis veces mayor en el GaAs que en el silicio. De acuerdo con la célebre frase de que "la velocidad es para la electrónica lo que el dinero es para Wall Street"³⁹, el arseniuro de galio se ha venido utilizando desde los años ochenta en componentes individuales, como transistores y circuitos de mediano tamaño, especialmente en radiocomunicaciones a alta frecuencia, decenas o incluso centenas de gigaherzios⁴⁰. Dado el elevado precio

39. G. Bylinsky, *Fortune*, 24/6/1985.

40. F. Sánchez-Quesada y G. González Díaz, *op. cit.* pág. 87.

del arseniuro de galio, sin embargo, uno de los campos en los que más se ha desarrollado, si no el que más, es el de la defensa (expresión que a menudo encierra un eufemismo); una de las más espectaculares aplicaciones de los "chips" y componentes de GaAs es su capacidad para recibir una señal de un radar enemigo, distorsionarla y enviarla a la fuente para confundirla.

TABLA III. Materiales con propiedades destacadas y año de su descubrimiento (*). (Anteriores a 1950).

Material	Descubridor	Año	Propiedad característica
InP	Thiel	1910	Semiconductor III-V
ZrO ₂ (CaO)	Ruff	1929	Electrolito sólido: Sensor de oxígeno Células de combustible
β-Alúmina	Stillwell	1926	Electrolito sólido: Batería S-Na
V ₃ Si	Wallbaum	1939	Superconductor (A15)
BaTiO ₃	Tammann	1925	Ferroeléctrico: Condensadores Cerámicos
LiNbO ₃	Süe	1937	óptica no lineal
BaFe ₁₂ O ₁₉	Adelskold, Schrewelius	1938	Memorias magnéticas
LnNi ₅	Klemm	1943	Imanes potentes, Almacenamiento de hidrógeno
Si (amorfo)	Konig	1944	Células solares
Ca ₅ (PO ₄)X:(Sb ³⁺)	McKeag, Ram, Kenby	1949	Fósforos:lámparas fluorescentes
ZnS; CdS	Kroger	1940	Fósforos para tubos de rayos catódicos

(*).Adaptado del US Report on New Materials (1979) Stanford University.

No es este, sin embargo, el material con mayor movilidad de portadores, ya que se conocen otros como el HgTe y el InSb, en los que la movilidad de los electrones es, respectivamente de diez y cuarenta veces mayor que en el silicio, pero, la movilidad no es obviamente, el único factor importante en microelectrónica. Aunque el GaAs siempre será más caro que el silicio, el progreso recientemente realizado en su fabricación, cuya dificultad radica, entre otros aspectos, en la peligrosidad del venenoso arsénico, ha hecho que, en el momento actual un chip de arseniuro de galio valga unas 20 veces más que uno análogo de silicio. A pesar de esa importante diferencia de precio, la posibilidad de utilizar el arseniuro de galio significa que tanto sus propiedades electrónicas como optoelectrónicas - láseres de estado sólido, diodos emisores de luz, células fotovoltaicas, etc- van a ser empleadas en la electrónica "de consumo", un mercado que para el arseniuro de galio se cifra en más de 1.000 millones de dólares anuales para el año 2.000. Más aún, la fabricación reciente de circuitos integrados también basados en arseniuro de galio, que ya se encuentran en el mercado, va a permitir su aplicación a superordenadores con el consiguiente incremento en la velocidad y potencia de cálculo.

Un último aspecto a destacar es la utilización de un interesantísimo método de fabricación de materiales que aunque, naturalmente, no es específico de los semiconductores III-V, sí ha alcanzado en éstos su máxima expresión. Nos referimos a la epitaxia por haces moleculares y al crecimiento epitaxial de los denominados pozos cuánticos. En este contexto, se consigue crecer capa a capa casi cualquiera de estos semiconductores con lo que se obtienen las denominadas superredes en las que el espaciado cristalino, además de variable a voluntad es un múltiplo de la subred tipo diamante del superconductor inicial. Así por ejemplo, si vamos depositando sobre un sustrato determinado, y sucesivamente, capas de arsénico, galio y aluminio, podemos fabricar una superred de arseniuro de galio y aluminio que consista en por ejemplo 3 capas del primero y cuatro del segundo. Dicha superred posee unas interesantísimas propiedades optoelectrónicas. La inmensa variedad de casos posibles hace que en este contexto se hable de ingeniería de la separación entre bandas o "band gap engineering".

De hecho, el confinamiento de los electrones en estos pozos cuánticos puede alcanzar una única capa de uno de los componentes, con lo que se tienen electrones literalmente atrapados en dos dimensiones, esto es no pueden escapar hacia la tercera dimensión. En la actualidad, se ha alcanzado un límite dimensional con la fabricación de los primeros *puntos cuánticos*, en los que los electrones están confinados en un "punto", en la práctica un volumen de dimensiones reales ~100 Å de lado. Las características de un electrón en estos nuevos dispositivos electrónicos de escala atómica pueden revolucionar, una vez más - ¿la última? - la electrónica y dar lugar a computadoras aún más rápidas⁴¹.

Aunque no es un criterio excesivamente altruista, es obvio que, en estos tiempos, la mayoría de las cosas se valoran en términos económicos. Por ello, quizá una idea clara del "valor" de los materiales semiconductores se obtiene cuando se conoce que, en

41. M.A. Reed, *Scientific American*, 1, 98 (1993). Véase también el volumen 263 (5), de la revista *Science*.

1982, el valor de mercado de la producción mundial de semiconductores-aún restringida a los países más avanzados-, sobrepasó al de la construcción naval en todo el mundo...

Y ¿Qué me dice del IV-IV?

Efectivamente, las capacidades del grupo del carbono en Ciencia de Materiales no se extinguen con lo que va dicho: El carbono forma un destacadísimo grupo de compuestos llamados carburos, y siliciuros los también abundantes compuestos análogos del silicio con los elementos metálicos- utilizando el adjetivo en sentido lato. Estos materiales constituyen muchas de las cerámicas técnicas o de alta tecnología a las que ya nos hemos referido, y que no son, ni mucho menos, únicamente óxidos metálicos.

Pero es que, además, carbono y silicio forman gran número de especies químicas diferentes todas con la misma composición, SiC, que, con la "lógica III-V", no pueden sino llamarse compuestos IV-IV. Los dos estructuralmente más sencillos, las formas α - y β -SiC, poseen respectivamente las estructuras de Wurtzita y Blenda, los dos sulfuros más simples de cinc- por cierto, que el diagrama de fases cinc-azufre también presenta una gran complejidad estructural, análoga a la que vamos a describir para el SiC.

La diferencia entre las formas α y β estriba en la disposición relativa de idénticas capas -geométrica, que no estructuralmente hablando - a lo largo del eje de empaquetamiento. Si las capas, se repiten a partir de la tercera - que entonces es similar a la primera -, resulta una red exagonal, tipo wurtzita, que se denomina h, es el α -SiC; si la repetición de las capas tiene lugar a partir de la cuarta, que es entonces similar a la primera, la estructura resultante es cúbica, el eje a lo largo del cual se produce el empaquetamiento es el [111], se denomina forma c, y resulta el β -SiC. Como se trata de dos estructuras formadas por idénticas capas empaquetadas de manera diferente a lo largo de una dirección, reciben el nombre particular de *politipos*. Pues bien, en el carburo de silicio existen no menos de ¡170 politipos!⁴². Precisamente, el que sean tan numerosos ha requerido una manera específica de nombrarlos, con secuencias mixtas entre las c y h: cchc, hcch, etc. Se trata una vez más de materiales diferentes, por lo que en principio tienen propiedades diferentes, y entran en cierta medida dentro de los considerados en el apartado I de la clasificación que discutiremos más adelante, véase la Tabla VI en el Capítulo II.

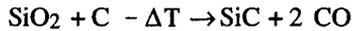
El SiC posee propiedades intermedias entre carbono y diamante, lo cual no es, desde luego, una sorpresa. Incluso los parámetros reticulares son intermedios: C (diamante) $a = 3.5668$ A; Si: $a = 5.4199$ A; (media = 4.4934 A), β -SiC, $a = 4.3502$ A.

El carburo de silicio es muy poco reactivo, siendo insoluble en la mayoría de los ácidos, incluso oxidantes, lo que en parte se debe a la formación de una fina película superficial de óxido de silicio, SiO₂, que además le procura una tonalidad iridiscente.

42. K.L. More, J. Ryu, C.H. Caryter, J. Bentley, R.F. Davis, *Cryst. Lat. Def. & Amor. Mat.*, **12**, 243 (1985).

Es un magnífico abrasivo, el mejor después del diamante, y ello se debe no sólo a su dureza, sino también a su característica fractura, que produce aristas agudas. Además, tiene un bajísimo coeficiente de expansión térmica. Su conductividad eléctrica es bastante baja $\sim 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ debido a ser un semiconductor intrínseco con una separación entre bandas relativamente alta $E_g = 1.9 \text{ eV}$ (intermedia entre las de diamante 5.4 eV y silicio 1.05 eV). Sin embargo, dopado convenientemente, como semiconductor intrínseco, σ aumenta unos diez órdenes de magnitud, lo que le hace idóneo para ser utilizado en resistencias de elementos calefactores, una de sus principales aplicaciones.

La síntesis del carburo de silicio, y también del nitruro Si_3N_4 , requiere generalmente la reducción carbotérmica de la sílice



pero es bien sabido que para incrementar la reactividad en los procesos químicos en estado sólido es fundamental extremar el contacto entre los reactivos. En este caso, es posible conseguir ese propósito calentando la cáscara de arroz, subproducto de uno de los cultivos agrícolas más importantes, lo que significa que son tremendamente abundantes. Efectivamente, cuando se calientan esos residuos en atmósfera no oxidante se produce una mezcla de carbón y sílice en la que ésta presenta una gran porosidad, elevada superficie específica, y que está en íntimo contacto con el carbono. De acuerdo con Birchall, la composición típica del producto de calcinación es SiO_2 50.8 %, C 40.8 % y se da la afortunada circunstancia de que está presente además un ~ 1.2 % de Fe, que resulta ser un buen catalizador para la reacción de síntesis del SiC - y de la del Si_3N_4 -. Ambos refractarios se fabrican pues en la actualidad a partir de la cascarilla de arroz- el nitruro en atmósfera de nitrógeno- a temperaturas sensiblemente más bajas que las necesarias cuando se usan mezclas de SiO_2 y C "normales".

Vemos pues, un vez más, que el grupo IV de la tabla periódica es uno de los más interesantes -¿el que más?- en el contexto de la Ciencia de Materiales...

Capítulo segundo

Polímeros, Metales ...: Ciencia de Materiales

De los indios amazónicos a los plásticos solubles: los polímeros.-

En Química se acostumbra a llamar polímeros a las moléculas formadas por la combinación de moléculas más sencillas, denominadas en este contexto monómeros, un número de veces superior a cinco y, generalmente, muy superior al millar; los monómeros pueden ser todos iguales o diferentes, en cuyo caso se habla de copolímeros y copolimerización. Aunque existen cientos de polímeros en la Naturaleza, desde el DNA a la celulosa, el primer material polimérico utilizado por el hombre, en el sentido de provocar su polimerización para hacerle un sólido útil es, probablemente, el caucho. En efecto, como es bien conocido, y recordaba recientemente Pierre-Gilles de Gennes en su conferencia Nobel¹, los indios de la Amazonía, hoy en peligro de extinción debido a la progresión del aprovechamiento excesivo de esa magnífica parte de la Tierra, utilizaban la savia de la *Hevea brasiliensis*, o árbol del caucho, con la que embadurnaban sus pies, y secaban al sol para conseguir un calzado tan duradero como económico. De Asia es originaria la *Ficus elástica*, que es también fuente de fabricación de este material polimérico, uno de los más utilizados debido a sus extraordinarias propiedades como *elastómero*.

El primer plástico de síntesis, fue, sin embargo obtenido, no por casualidad, pero sí con un poco de suerte², por el belga Leo Bakeland, quien, buscando un sustituto del alcanfor, lo que no consiguió, encontró un copolímero de fenol y formaldehído que bautizó con el nombre de *Baquelita*. A partir de ese momento, la Química Orgánica y la Química Física se fundieron en la rama de las macromoléculas, lo que ha permitido explicar las características bastante espectaculares de especies químicas tan diversas como el DNA a que hacíamos referencia hace un momento, el caucho natural, *cis*-poli-isopreno, la *gutapercha*, *trans*-poli-isopreno, el *nylon*, el *polietileno*, o ese magnífico metacrilato de metilo: "*Vidrio flexible*" o "*Phlexiglass*", que perdió una *h* y una *s* en el proceso de comercialización, y que nos asombraba en los primeros años cincuenta. Se trata, pues, de los materiales plásticos, los materiales sintéticos más utilizados del Siglo XX; imbricados en el desarrollo económico, del cual son en bastante medida responsables. Pero, desgraciadamente, son también responsables de mucha contaminación y polución de nuestro entorno próximo- en realidad, no sólo próximo,

1. Pierre-Gilles de Gennes, Soft Matter, Nobel Lecture, Stockholm, December, 1991.

2. Los anglosajones dicen "*serendipity: the faculty of making chance discoveries of pleasing or valuable things*" [from its possession by the heroes of the Per fairy tale "*The Three Princes of Serendip*"],- Serendip es el antiguo nombre de Sri Lanka, previamente denominado Ceilán -. Hemos visto traducido "*serendipity*" por ¡"serendipismo"! (Collins, Diccionario Inglés-Español, 3ª Edición, Editorial Grijalbo, Madrid, 1992; aunque también por el algo menos malsonante término de "serendipia" en "Descubrimientos accidentales de la Ciencia", R.M. Robergs, Alianza Editorial, Madrid, 1992.

sino de todo nuestro entorno; hasta el punto de que, en el Himalaya, a 4.000 metros de altura, donde se instala el denominado campo de base de las escaladas a la montaña mágica de Hillary y Tensing, hay un montón de basura de ¡más de 500 Tm!³- . De ahí que los detractores de los materiales "*et autres ecologistes*" ironizan⁴: "durante las primeras dos décadas de su existencia, Ciencia e Ingeniería de Materiales, *vide infra*, se han dedicado a producir productos nuevos y mejores, las dos décadas próximas van a tener que dedicarlas a eliminar la basura producto del éxito de los primeros veinte años".

A pesar de todo, los materiales poliméricos, constituyen uno de los productos más singulares de nuestro tiempo; ya en 1979, el volúmen de plástico fabricado en los Estados Unidos superó al de acero -pero no el peso, ¡claro!, puesto que una de las más destacadas características de los materiales poliméricos es su liviandad-. Pero tienen muchas más ventajas, sobre todo tras las investigaciones realizadas en los laboratorios de las empresas químicas multinacionales como du Pont e ICI, responsables, por sus enormes implicaciones económicas de mucha de la investigación en esta área. Los plásticos recientes son: unos, biodegradables, otros, conducen la electricidad, los hay que cambian de color con la luz, son, pues, cromóforos, otros con la temperatura son pues termocromos; suelen ser lavables y no se oxidan pudiendo desaparecer del entorno en unos dos meses y, por supuesto, son más baratos, más ligeros y más fuertes que muchos metales. También permiten disminuir las vibraciones, la fricción y el ruido producido por las partes móviles de muchos mecanismos, y alejan el envejecimiento de dichas piezas en máquinas y motores.

De todos los materiales poliméricos fabricados por el hombre, el *teflón* -politetrafluoroetileno, $(F_2C=CF_2)_n$ es, probablemente, el más destacado⁵. Su característica principal es probablemente su inercia química, excepto frente a los álcalis fundidos, así como su gran insolubilidad, lo que junto con su ininflamabilidad y resistencia eléctrica le hacen un material bastante excepcional. Sin embargo, es quizá su bajísimo coeficiente de fricción, el que le ha hecho un material popular como recubrimiento de sartenes y otros utensilios. En efecto, el coeficiente de fricción del teflón frente al acero pulido, $\tau = 0.04$, es mucho menor que el de materiales plásticos tales como nylon o el polietileno, para los que $\mu = 0.3-0.4$.

El PTFE es un termoplástico⁶ bastante cristalino que posee un elevado punto de fusión, $P_f \sim > 600$ K, y una muy baja temperatura de transición vítrea, $T_v \sim < 173$ K, las dos características más importantes de un material polimérico; como contraste, el cloruro de polivinilo, PVC, tiene una T_v de 20 C, y el poliestireno de 90 C.

También en este caso, la fortuna ha jugado un papel no despreciable en el descubrimiento. En efecto, el C_2F_4 , preparado por Ruff y Bretschneider, en 1934, es

3. Diario El País, 5/XII/1992.

4. M.Kranzberg y C.S. Smith, *Materials in History and Society; Mat. Sci. Eng.*, 37 (1), 90 (1979).

5. K.J. Anderson, *Mat. Res. Soc. Bulletin*, X, 76 (1992).

6. J.C. Anderson, K.D. Leaver, R.D. Rawlings y J.M. Alexander, *Materials Science*, Chapman & Hall, 4th Edition, 1990, pág. 360.

un gas incoloro e inodoro, con un punto de fusión bastante bajo, 196.5 K, por lo que se almacena en cilindros a presión, con algunos conservantes, en ausencia de oxígeno. Cinco años más tarde, Plunkett y Rebok, de la compañía du Pont, descubrieron, al vaciar un cilindro de TFE, un polvo blanco que se había formado en el recipiente- este fue el golpe de suerte- ; pero, naturalmente, lo importante no fue en realidad esto, sino que Plunkett se interesó por el asunto y en 1941 consiguió preparar PTFE a alta presión; el PTFE se comercializó en 1948.

En 1954, la misma empresa comercializó fibras de PTFE con el nombre de *teflón* y poco después éstas aparecieron en la, entonces denominada, Unión Soviética con el nombre de *ftorlon*. Las aplicaciones del teflón no hacen sino aumentar; entre las más espectaculares están su utilización para fabricar prótesis para articulaciones, vasos sanguíneos artificiales y piezas de sutura cardíacas. Entre las menos saludables, como recubrimiento en balas, lo que, también debido al bajo coeficiente de fricción, les permite atravesar algunos chalecos antibala... No cabe terminar este apartado, en el que se han mencionado derivados de los hidrocarburos fluorados, sin mencionar el grave inconveniente que éstos - pero no aquéllos- suponen para la capa de ozono.

No todo son ventajas, claro; y así, la mayoría de los plásticos resisten mal el calor y algunos productos químicos, especialmente ácidos orgánicos, y bases fuertes; también presentan dificultades para la soldadura. Esta última, sin embargo está siendo superada con nuevas colas y pegamentos capaces de mantener unidas las alas de un avión al fuselaje o los motores a aquéllas, readaptar una retina, etc. Tampoco son, en general, reutilizables, como los metales, y presentan una peor terminación que aceros y aleaciones. La mayoría de estos problemas se van superando continuamente con los avances científicos. Probablemente uno de los más interesantes es el que acaban de describir P. Tormala *et al* de la Universidad de Tempere,⁷ ya que se trata de materiales plásticos que son absorbidos y eliminados por el organismo, lo que es de enorme interés en cirugía, para eliminar el hilo de las suturas; se trata de materiales denominados con el acrónimo SR-PGA -derivado del ácido glicólico; SR procede de *structurally reinforced* - y poseen una fortaleza comparable a la del acero y ciertamente superior a la del hueso...

Pertencen, no obstante, éste y otros muchos biomateriales a un área de espectacular crecimiento y enorme importancia pero que, por limitaciones de espacio, no podemos describir aquí y ahora.

Un último ejemplo, muy reciente, de material polimérico: el nuevo *SEAGEL* -acrónimo de *Safe Emulsion Agar Gel* - más ligero que el aire. Este material, casi milagroso, ha sido preparado por Morrison *et al*, en el Lawrence Livermore Laboratory, en California, es en realidad el material más ligero preparado hasta ahora, con una densidad de 4-5 g/l, que si no se escapa hacia arriba es por el peso del aire que, por adsorción, atrapan sus poros. Este "sigel", se produce a partir del agar de las algas⁸ y además de su liviandad, lo que le confiere magníficas propiedades como absorbente de

7. Chem. Brit. XII, 1075, (1992).

8. Chem. Brit. XII, 1073, (1992).

sonido y de impactos, en general de vibraciones y, por ende, mejor absorbente del calor que plásticos comparables como el poliestireno. Es también soluble, biodegradable y no-tóxico, por lo que no presenta riesgos por ingestión. Más aún, materiales obtenidos por compactación del "sigel" podrían sustituir a la, cada vez más escasa, madera de balsa.

¡Tendríamos que hablar de las cerámicas!

Aunque la palabra *cerámica* es perfectamente conocida por la mayor parte de la gente, el concepto a ella asociado no lo es, probablemente, tanto. Generalmente, por *cerámica* uno entiende los platos, vasos, fuentes y otros objetos útiles y decorativos; a estos se puede incluso añadir otros más relacionados con los materiales de construcción: ladrillos, bañeras, tubos, azulejos, baldosas, etc. El término *cerámica* procede del griego *keramos*, que significa materia quemada, y refleja el hecho de que esos objetos de la vida diaria se fabrican, generalmente - pero no siempre -, calentando una mezcla de arcilla y agua que a veces se conoce con el nombre de *hidroplástico*. Sin embargo, para bien precisar el concepto de *cerámica* es conveniente añadir algo de lo que ésta posee como propiedades características:

Resistencia al ataque químico.

Resistencia térmica, que derivan ambas de la fortaleza del enlace y la compacidad de las estructuras.

Dureza -y fragilidad-; como el diamante, y por parecidas razones: direccionalidad del enlace covalente, mayoritario, junto con el iónico, en ellas. Pero no sólo por ello, ya que el diamante es monocristalino y las cerámicas son policristalinas: están formadas por pequeñas partículas soldadas por compactación.

Por supuesto que hay otras propiedades importantes, como la elevada resistividad eléctrica, y, a veces, interesantes propiedades magnéticas, ópticas, etc, pero, en general, las propiedades mecánicas, y térmicas son las más destacadas.

Ya decíamos en el capítulo anterior que las cerámicas son los primeros materiales desarrollados por el hombre en el sentido que hoy tiene el término. Cabe recordar además que, durante muchos años, estas *cerámicas tradicionales*, han ocupado un lugar preferente en el desarrollo humano. Así, durante años, las lozas -denominadas *faïence* y *Egyptian faïence*, en francés e inglés respectivamente- constituyen, desde hace más de 6.000 años, objetos codiciados y, en alguna medida, símbolos de poder; su fabricación, característica del Mediterráneo oriental, tenía por objeto la imitación del lapislázuli y la turquesa, difíciles de encontrar. Dado que no se pueden fabricar a partir de las arcillas, su preparación, tratando a alta temperatura cuarzo molido con cobre y álcali, constituye uno de los primeros ejemplos⁹ de desarrollo de nuevos métodos de procesamiento de materiales solicitados por un cierto mercado.

9. W.D. Kingery, *Looking to the future of ceramics*, recogido en *The Materials Revolution*, T. Forester (Editor), MIT Press, Cambridge, Mass. 1988, pág. 323.

Otro caso interesante pero más reciente es el de las porcelanas que, procedentes de China y Japón, eran -y son aún- muy apreciadas en la Europa medieval. Dentro de ésta, y a finales del siglo XV, el elector de Sajonia, Augusto II el Fuerte (1674-1735), rey de Polonia hasta 1697, tenía la mejor colección de porcelana de su tiempo - y por su gran interés en las mismas fomentó la investigación en ese campo, lo que realizó Walter von Tschirnaus, estudiante primero en Leiden, y que desarrolló un horno solar por medio de una potente lente alcanzando así los 1350 C - ¡en 1680!. Aparte de descubrir que una mezcla de sílice y cal funde a menor temperatura que cualquiera de ambos óxidos por separado, por lo que también se le debe considerar como uno de los pioneros en el estudio de los diagramas de fase, Tschirnaus se dedicó a la fabricación de gemas, lozas y porcelanas. Un discípulo y continuador de Tschirnaus, Johann Friederich Bottger, consiguió porcelanas extraordinarias y comparables, si no mejores que las de China y Japón, que han hecho la fama de la porcelana de Sajonia. Como vemos, ya en los siglos XVI y XVII, había competencia por conseguir materiales de alta tecnología entre Europa y el extremo Oriente. Hoy el fenómeno se reproduce pero no sólo en las cerámicas artísticas sino, sobre todo en las cerámicas de alta tecnología....

Por tal se entiende materiales que presentan, claro está, las propiedades de las cerámicas tradicionales pero mejoradas. Y esa mejora se produce por diferentes caminos.

El primero de ellos es naturalmente la preparación de nuevas composiciones químicas, que generalmente poseen propiedades nuevas; ejemplos de algunas de ellas, que pertenecen en realidad al campo más general de los nuevos materiales, se recogen en las Tablas III (Capítulo II) y IV.

Tabla IV.- Algunos materiales recientes

Material	Propiedad Característica
Sialon ($\text{Si-Al-O}_2\text{-N}_2$)	Cerámicas de alta temperatura
Granates (e.g. $\text{Sm}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Ga}_{1.2}\text{Fe}_{3.8}\text{O}_{12}$)	Memorias de burbuja
LnRh_4B_4 (Ln <> Tierras raras)	Superconductores reentrantes
Aluminosilicatos (Zeolitas sintéticas)	Catalizadores (e.g. Metanol-> Gasolina)
Pirocloros (e.g. $\text{Pb}_2\text{Ru}_{2-x}\text{Pb}_x\text{O}_{7-y}$)	Electrocatalizadores
SrTiO_3	Fotoelectrodos
TiO_2	Pigmento blanco
Polyacetilenos (dopados n- y p-)	Baterías transparentes
Polimeros de diacetileno	óptica no lineal
Cristales líquidos orgánicos	Pantallas
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Superconductores de Alta Temp.
$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$	Imanes permanentes
BN	Materiales duros

Pero cuando se quieren obtener cerámicas con propiedades excepcionales se trata de controlar no sólo su composición química, sino también el procesado. Así se denomina al procedimiento seguido para, a partir del "producto en verde" preparar los compactos cerámicos que, además de todas las propiedades físico-químicas que suministra la propia composición, procura al material magníficas propiedades mecánicas, incluso a alta temperatura. Porque, las cerámicas son, desde luego, frágiles, pero conservan sus propiedades incluso a alta temperatura, algo en lo que superan generalmente a los metales e incluso a los aceros. Para empezar, los puntos de fusión de las cerámicas son en general mucho más altos que los de los metales, con la excepción de los pocos metales refractarios existentes: wolframio, molibdeno, renio... Pero, además, en las propiedades mecánicas a alta temperatura las cerámicas no tienen parangón. Así, en el esfuerzo bajo tensión a temperatura ambiente, el carburo de silicio posee una resistencia del orden de 1.000 atm, mientras que las super-aleaciones metálicas presentan valores de hasta 7.000. Sin embargo, a 2.000 K, los metales no ofrecen resistencia a la tensión mientras que el SiC mantiene gran parte de la suya¹⁰. En el esfuerzo de compresión, las cerámicas superan generalmente a los metales, incluso a temperatura ambiente y la situación vuelve a mejorar para las cerámicas al aumentar la temperatura. Finalmente, en el caso del esfuerzo de flexión los materiales cerámicos se hacen superiores a temperaturas altas. La posibilidad de retener las propiedades mecánicas a temperaturas bastante altas está detrás de la utilización de los materiales cerámicos en los motores de explosión y en las turbinas, que, al poder utilizarse a altas temperaturas, obtienen un mejor rendimiento termodinámico y un mayor aprovechamiento del, cada día más escaso, combustible - petróleo, gasolina, gas-oil, etc-.

Otra propiedad en la que las cerámicas son insuperables es la dureza: Nitruro de boro y carburo de silicio, con durezas Wickers, de ~ 5.000 y $\sim 2.800 \text{ kg mm}^{-2}$, respectivamente son superadas por el diamante, $\sim 8.000 \text{ kg mm}^{-2}$, pero no por los aceros, para los que la dureza típica se sitúa en sólo $\sim 750 \text{ kg mm}^{-2}$. Las cerámicas son así mismo más rígidas que los metales, con módulos de elasticidad del orden del doble del de éstos.

Pero volvamos al problema de la fragilidad. Las cerámicas, al estar constituídas por polvos microcristalinos cuyas partículas están separadas por fronteras de grano, presentan propiedades que no sólo dependen de las propiedades intrínsecas del material, sino también de dichas fronteras. Pero además, dado el tipo de enlace esencialmente covalente, esto es fuerte y dirigido, de los materiales cerámicos, así como sus complejas estructuras, mucho más complicadas que las de los metales, es difícil la propagación de dislocaciones en los procesos de relajación de tensión. Consecuentemente, las tensiones elevadas dan al traste con las magníficas propiedades de que venimos hablando: todos hemos experimentado la frustración que produce la caída, y casi siempre inevitable fractura de un objeto cerámico: las cerámicas son frágiles, difíciles de moldear y más aún de mecanizar y soportan sólo relativamente bien el choque térmico, que produce grietas.

10. M.E. Alsop. *A ceramic's properties are tied up to its structure*. Recogido en *The materials revolution*, T. Forrester (Editor), MIT Press, Cambridge, Mass, pág. 186.

De ahí que una de las líneas de investigación más importantes en este campo es la de evitar la propagación de grietas que provocan la fractura del material bajo los diferentes esfuerzos mecánicos a que se ve sometido¹¹, *vide infra*.

De acuerdo con lo anterior, se distinguen en la actualidad dos tipos de materiales cerámicos:

cerámicas tradicionales : que incluyen las utilizadas en la construcción y el menaje doméstico y,

cerámicas técnicas, denominadas también *cerámicas termomecánicas*¹²:

las principales cerámicas termomecánicas son carburos (SiC, B₄C), nitruros (Si₃N₄, AlN, TiN, BN), óxidos (ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, MgO, BeO, TiO₂) "LAS" (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂), "MAS" (MgO-Al₂O₃-SiO₂), Cordierita (2 MgO-2 Al₂O₃ -5 SiO₂), Mullita (3 Al₂O₃ - 2SiO₂), "Titanato de aluminio" (Al₂O₃-TiO₂)...

Entre los factores más interesantes de estos materiales cabe señalar que están constituidas por elementos químicos abundantes y baratos y, además, que son de peso atómico bajo, lo que les hace bastante ligeros.

Las temperaturas de utilización de algunas de estas "termocerámicas" se recogen en la Tabla V, mientras que la Figura 7 muestra los valores de la resistencia mecánica de algunos de los materiales más utilizados en función de la temperatura.

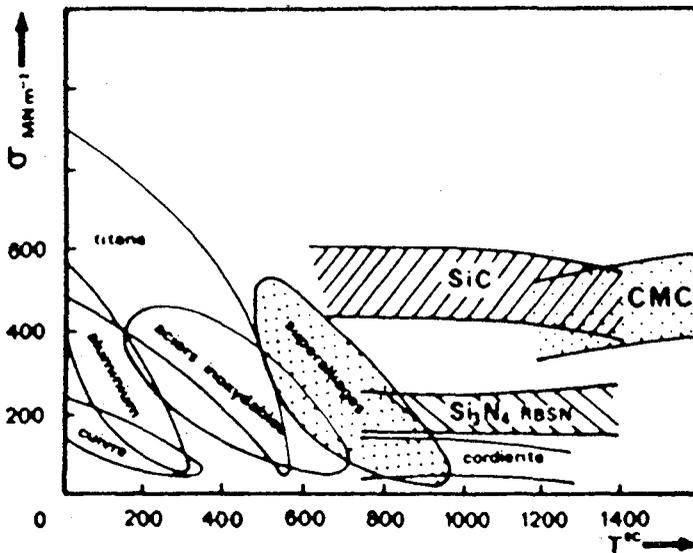


Fig.7. Resistencia mecánica de algunos materiales en función de la temperatura, (adaptado de J.L. Chermant, *Les ceramiques thermomecaniques*, Presses du C.N.R.S., 1990)

11. J.C. Anderson *et al*, Ref. 6, pág. 319.

12. J.L. Chermant, *Les ceramiques thermomecaniques*. Presses du CNRS, París, 1989.

Tabla V.- Temperaturas máximas de utilización de algunos materiales cerámicos y metálicos.

Material	Temp. máxima
Carburo de silicio	1 400
Nitruro de silicio	1 400
Alumina - Zircona	1 200
Mullita - Zircona	1 000
"Titanato de aluminio"	800
Superaleación base níquel HA 8077	1 150
Superaleación base níquel IN 100	1 050
Superaleación base cobalto Mar M 609	1 050

Por lo que se refiere a la preparación, la principal característica de estas últimas es que se utilizan productos puros y refinados, de tamaño de partícula uniforme; esto es, en lugar de utilizar los productos minerales directamente, se preparan por métodos sintéticos para producir " mejores materias primas". Por lo demás, se buscan nuevas composiciones cuyas propiedades sean más interesantes. En este sentido, cabe señalar que, por lo que se refiere al número de combinaciones conocidas hay realmente donde escoger: la revista Chemical Abstracts registraba el compuesto químico número 10⁷ en marzo de 1992.

Para terminar este apartado conviene dedicar algún espacio a una de estas nuevas cerámicas de alta tecnología, como es el SIALON, acrónimo de los símbolos de los elementos que entran en su composición. Un material sencillo y con propiedades mecánicas interesantes es el nitruro de silicio, Si₃N₄, precisamente por su resistencia al choque térmico. Sin embargo, por el método habitual de obtención, la síntesis reactiva¹³, tiene una elevada porosidad, lo que no es demasiado positivo en aplicaciones mecánicas. La estructura de este nitruro está formada por tetraedros [Si-N₄], y tolera la sustitución simultánea de silicio (IV) por aluminio (III) y de nitrógeno (-III) por oxígeno (-II); se consigue así una solución sólida que recibe el nombre de *sialón*



con $z < \sim 4.5$.

La realización de otros tipos de sustituciones ha dado en realidad lugar a la familia de los "SiMONes", análogos a los "sialones", en los que M puede ser uno - $\dot{\iota}$ o varios?- de los elementos Al, Mg, Be... .

Los materiales así obtenidos tienen una porosidad menor debido al líquido que se forma en su sinterización a relativamente bajas temperaturas, con lo que se optimizan

13. J.C. Anderson *et al*, Referencia 6, pág. 305.

en gran medida sus propiedades. Aún así, para conseguir sialones estables mecánicamente a altas temperaturas, $> \sim 1500$ C, es necesaria la adición de óxido de ytrio, el cual da lugar al granate de ytrio y aluminio (YAG), que se sitúa en las fronteras de grano; la composición óptima requiere pues no menos de cinco elementos químicos...

Veremos más adelante que también son necesarios bastantes elementos para optimizar las propiedades superconductoras de los óxidos de cobre.

Un último avance en el campo del procesado de los materiales cerámicos, lo constituyen los *nanomateriales*, también denominados *materiales nanoestructurados*¹⁴, e incluso *nanofases* o *materiales nanofásicos*. Se trata de materiales cuyo tamaño de partícula se sitúa en la región de los nanómetros (10^{-9} m) en, por lo menos, una dimensión y, aunque los límites no son, ni pueden ser, precisos, se sitúan entre ~ 10 y ~ 40 nm. Cabe recordar a este respecto que las cerámicas que veníamos considerando hasta ahora tienen tamaños de grano en torno a la micra (10^{-6} m), y a estos materiales se les denomina, por oposición, *mesomateriales*. Como ha recordado recientemente R. Roy, los *nanomateriales* constituyen un límite al mínimo tamaño operativo, y no tiene sentido hablar de picomateriales ($\tau \sim 10^{-12}$ m).

Pues bien, los nanomateriales, poseen propiedades muy interesantes como mayor tenacidad y resistencia mecánica que las cerámicas normales. También se pueden estirar grandemente, son pues superplásticos. Ejemplo ya bien conocido de nanomateriales monofásicos es el *nano-TiO₂* que, al tener una mayor proporción de átomos superficiales, es un mejor catalizador que el *meso-TiO₂*. Otros ejemplos interesantes son el *nano-ZrO₂* y la *nano-Al₂O₃*, o los propios *nano-metales* que son sensiblemente más duros que los *meso-metales*.

También son de destacar los materiales *híbridos* compuestos de polímero y *nano-Fe*, que son transparentes y magnéticos, o los formados por *nano-Fe* y SiO₂, en los que cambiando el tamaño de partícula y la fracción de volumen se puede hacer variar la conductividad eléctrica en nada menos que 14 órdenes de magnitud.

Precisamente, se acaba de comercializar otro *cerametal* basado en un nanomaterial, *nano-Co* en matriz de carburo de tungsteno, WC, que se utiliza ya ampliamente en herramientas de corte.

Ha dicho Vd. nano-metales. Y ¿qué hay de los metales "normales"?

La importancia de los metales en el desarrollo de la humanidad es tan evidente que quizá no necesita mucho comentario, aparte claro de lo ya dicho en cuanto a las edades históricas de bronce y hierro.

Podemos, de todos modos, recordar que los metales son los materiales de la revolución industrial, que el progreso actual es consecuencia de aquél como todo

14. R. Dagani, *Chem. Eng. News* 23/XI/1992. pág. 18.

D. Chakravorty y A.K. Giri, *Nanomaterials*, en *Chemistry of Advanced Materials*, C.N.R. Rao (Editor), Blackwell, Londres, 1992.

progreso es consecuencia de los éxitos y fracasos anteriores. Sin metales no habría habido máquina de vapor, en realidad no habría habido máquinas....

Como en el caso de los restantes materiales, los "nuevos metales" se encuentran con nuevas composiciones y nuevos métodos de procesado, de lo que resultan nuevas propiedades y mejoras en las prestaciones.

Como ejemplo de aquéllas podemos considerar brevemente las denominadas aleaciones con memoria de forma - "*Shape memory alloys*" SMA - . Estos materiales, que se encuentran en varios sistemas de fases metálicas, como Cu-Al, Au-Cd, Cu-Al-Ni, etc, tienen su mejor exponente en el "*nitinol*", una aleación de níquel y titanio que presenta una interesante transición de fase --*vide infra*-- en la que las tensiones que se producen no dan lugar a la creación de dislocaciones sino a la formación de dominios de dos "variantes" de la estructura. Se trata pues de una transformación *martensítica termoelástica*, análoga a la que descubrió Alfred Martens en el diagrama Fe-C. Debido a esta transformación, es posible dar una forma determinada a un hilo de nitinol y a continuación recocerle a alta temperatura (unos 500-600 C, algo así como la mitad de la temperatura de fusión -1.200-1.300 C) mientras se le mantiene fijo en esa forma inicial. Este proceso equivale a "*memorizar la forma*", y en él se produce la transición de fase¹⁵; a continuación se puede dar al hilo una forma cualquiera y al ponerle después a una cierta temperatura, que en el caso del nitinol es de unos 40 -50 C, vuelve a la forma inicial. En ocasiones, la forma inicial se recupera al enfriar por debajo de una cierta temperatura, lo que naturalmente depende de la aleación de que se trate. El proceso se puede repetir un gran número de veces, y este número depende de la tensión aplicada en la deformación del material, y puede alcanzar los cien mil ciclos. Las aplicaciones de estas aleaciones son casi tan numerosas como espectaculares; ya se han utilizado en la unión de tuberías en lugares de difícil acceso- introduciendo en un tubo de nitinol los extremos de dos tubos a baja temperatura y dejando el conjunto a temperatura ambiente recuperar su --menor-- dimensión inicial. También se han utilizado en muelles, interruptores térmicos, termoválvulas, etc. Sus aplicaciones más interesantes resultan de su baja reactividad química, lo que permite utilizarlas en grapas para soldar huesos, en ortodoncia y para expandir las arterias obstruidas cuando la esclerosis es tan avanzada que impide utilizar los procedimientos neumáticos. De todas formas, una vez más, las aplicaciones de gran consumo son las que más utilizan los "nuevos materiales", y, si creemos a T. Forester¹⁶, las aleaciones con memoria de forma han encontrado su máxima utilidad en la estructura interna de un nuevo tipo de sostén femenino, prenda vestimentaria que tiende a deformarse en el proceso de lavado mecánico. Pues bien, una empresa, naturalmente que japonesa, está haciéndose rica con ese supersostén que recobra la forma inicial al volver a temperatura ambiente tras el proceso de lavado.

-
15. T. Hona, *TiNi-Based shape memory alloys*. H. Funakubo (Editor), recogido en "*Shape memory alloys*", Gordon and Breach, New York, (1984). K.R.C. Gisser, A.B. Ellis, J.H. Pperezko, W. Moberly y J.D. Busch., *Principles of shape memory alloys*, recogido en "*Chemistry of advanced materials*", C.N.R. Rao (Editor) Blackwell, Londres (1992), pág. 197.
 16. T. Forrester en "*The materials Revolution*", MIT Press, Cambridge, Mass. 1988, pág. 11.

Tabla VI.- Estrategia en la búsqueda de nuevos materiales

- 1) Cambios de estructura a composición constante
(Transiciones de fase): Tabla VIII.
- 2) Cambios de composición manteniendo la estructura.
 - a) Cambio de todos los átomos de un tipo: Familias.
Rutilo, espinela, perovskita, pirocloro, olivino...
 - b) Cambio de algunos átomos de un tipo manteniendo el número de sitios: Soluciones sólidas verdaderas (SSV): $A_x B_{1-x} C_y$.
 $Ba(Pb_{1-x} Bi_x)O_3$; $Pb(Ti_{1-x} Zr_x)O_3$.
 - c) Cambio de algunos átomos de un tipo modificando el número de sitios ocupados:
 - 1) Soluciones sólidas anómalas (SSA)
 $p TiO_2 + q V_2O_3^1$; $m ZrO_2 + n Y_2O_3$.
 - 2) Compuestos no-estequiométricos (CNE)
 - α) Inserción/Intercalación
 $M_x WO_3$ (Bronces de wolframio); Hidruros metálicos
 $M_x C_{60}$; $Ba_2 YCu_3 O_6 +/- \delta$
 - β) Compuestos hipo- e hiperestequiométricos:
 CeO_{2-x} ; $TiO_{2-\delta}^2$; $\gamma-Fe_2O_3-Fe_3O_4$ -"FeO"...
- 3) Otros procesos Redox

$$Cr_2O_3 \text{ ---} (\Delta P_{O_2} / \Delta T) \text{ ---} \rightarrow CrO_2$$

$$FeOOH \text{ -----} (\Delta T) \text{ -----} \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$$

17. C. Otero Díaz, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, 1979.
18. L.A. Bursill y B.G. Hyde, *Prog. Solid State Chem.* 7, 177 (1972).

Tabla VII.- Ejemplos de la Familia del Tipo Estructural Rutilo

Material	electrones d	Propiedades
TiO ₂	d ⁰	Aislante
VO ₂ (M)	d ¹	"
VO ₂ (T)	d ¹	Metal
CrO ₂	d ²	Metal; Ferromagnético
MnO ₂	d ³	Metal(?); Antiferromagnético
RuO ₂	d ⁴	Metal; Paramagn. de Pauli
RhO ₂	d ⁵	" " "
PtO ₂	d ⁶	Aislante

Tabla VIII.- Ejemplos de materiales y transiciones de fase

- a) METAL --- ΔP -----> SEMICONDUCTOR
 Grafito -----> Diamante
- b) SEMICONDUCTOR --- ΔT -----> METAL
 VO₂ (Monocl.) -----> VO₂ (Tetr.)
- c) SEMICONDUCTOR ----ΔT----> CONDUCTOR IÓNICO
 β-AgI <===== 120 C =====> α-AgI
- d) METAL <=====ΔT/ΔP=====> SUPERCONDUCTOR
- e) PARAELECTRICO <=====> FERROELECTRICO
- f) PARAMAGNÉTICO <=====> FERROMAGNÉTICO
- etcétera

Todo esto parece muy desordenado: ¿no hay una ciencia detrás?.

Por lo que va dicho hasta ahora, es obvio que la Ciencia de Materiales se dedica a la búsqueda de nuevas composiciones, con nuevas propiedades tanto en lo que se refiere a las propiedades intrínsecas del sólido útil, como a la mejora del procesado de los mismos para mejorar las propiedades mecánicas a alta temperatura. El fin último de esta ciencia es pues la fabricación de materiales "a medida" -lo que en la bibliografía en lengua inglesa se denomina "*materials tailoring*"-.

Teniendo, además, en cuenta que las propiedades físico-químicas dependen de la estructura y la composición de las especies químicas -aunque, en sentido lato, aquélla depende también de ésta- se acostumbra a considerar que la Ciencia de Materiales se puede representar por un tetraedro en el que los vértices corresponden a los cuatro aspectos fundamentales del conocimiento de los mismos: Síntesis y Procesado, Composición y Estructura, Propiedades Físico-Químicas y Prestaciones.



Fig. 8. Representación diagramática de los componentes básicos de la Ciencia de Materiales.

De esos cuatro vértices, el que corresponde al procesado es el más empírico, aunque el progreso en el conocimiento de aspectos tales como la mecánica de fractura, los diagramas de equilibrio de fases y el crecimiento de cristales, están aportando bases rigurosas que permiten obtener resultados reproducibles. Porque éste es uno de los problemas básicos de las cerámicas: obtener una fiabilidad elevada en los procesos de fabricación de piezas. Es evidente que, por ejemplo, no se pueden instalar en turbinas

de aviación álabes de material cerámico hasta no estar razonablemente seguros de sus prestaciones.

La estructura incluye la descripción de las posiciones que ocupan los átomos en el material, pero así mismo la microestructura o estructura microscópica incluyendo los defectos y fases secundarias.

Por lo que se refiere a las propiedades físico-químicas, existe una correlación manifiesta entre, y por este orden, composición, estructura y propiedades.

En toda nueva ciencia o, si se prefiere, en toda nueva parte de la Ciencia, que inevitablemente surge como desarrollo de una rama anterior o en el espacio entre dos ciencias clásicas, surgen conflictos jurisdiccionales entre los científicos cultivadores de las bien establecidas y los innovadores. En este sentido es bien evidente que la Ciencia de Materiales se encuentra en el cruce de caminos entre Química, Física, Geología e incluso Biología, como más adelante se verá; más aún, tratándose de un tema en el que predominan las aplicaciones a dispositivos, mecanismos, sistemas etc, la Ingeniería de Materiales juega también un papel de igual relevancia en el desarrollo de este campo de trabajo. Y ello, tanto como demandante de nuevos materiales con propiedades específicas como en tanto que utilizadora de los descubiertos. De ahí que sea fundamental un trabajo conjunto entre científicos e ingenieros, tanto en la enseñanza como en el desarrollo de los materiales. Por eso resultan divertidas, en ocasiones incluso chocantes, expresiones tales como "*Chemistry deals with such a wide variety of materials that we can consider it to be an important part of materials science*"¹⁹. Obviamente, tratándose de un espacio **multidisciplinar**, esto es **interdisciplinar**, los corporativismos, que son funestos en cualquier parte de la sociedad, en la que lo único que persiguen, y desgraciadamente a menudo consiguen, es perpetuarse, son un factor aún más limitante del desarrollo científico y tecnológico. En todo caso, tan parte de la **Ciencia** de materiales es la **Química** como la **Ciencia de materiales** parte de ésta. Y lo mismo se puede decir de la Física, la Geología, la Ingeniería

Y, ¿cuántos tipos de materiales hay?

Como es de esperar, existen diferentes maneras de clasificar los materiales en función de diferentes criterios. Una primera clasificación de los mismos puede basarse en su propia naturaleza, teniendo en cuenta lo que diferencia unos materiales de otros. Es por lo demás evidente que un vidrio es diferente de un metal, o un cemento de un polímero, por lo que en principio esta clasificación no debería presentar problemas. Sin embargo, hay vidrios metálicos, hay cementos plásticos, hay... Toda clasificación, ¡incluyendo la alfabética!, presenta problemas; se trata, pues de hacer una que resuelva más problemas que los que plantea, lo que no es siempre fácil.

De acuerdo pues con sus características generales se acostumbra a clasificar a los materiales en cuatro o cinco grandes grupos, Tabla IX; pero en un campo tan rico en propiedades y aplicaciones, es evidente que la pertenencia a más de un grupo es más regla que excepción.

19. C.N.R. Rao, Editor: *Chemistry of Advanced Materials*. Blackwell, Oxford, 1993.

Tabla IX: Clasificación de los materiales
por sus características generales

Estructurales	Metales Cerámicas Polímeros Compuestos Vidrios
Electrónicos	Semiconductores Superconductores Fotónicos Magnéticos
Construcción	Madera Cemento
Catalizadores	
Biomateriales	

Pero es probablemente más útil incluir en la clasificación alguna idea acerca de su comportamiento y ejemplos, tal y como ocurre en la Tabla X.

Otra manera común de clasificar los materiales es de acuerdo con su finalidad. Efectivamente, de esta manera se agrupaban en el Programa Francés de Materiales, puesto en marcha en 1980, Tabla XI.

El interés de esta tabla va más allá del puro aspecto clasificatorio, y su inclusión se debe a que da una idea bastante clara de la enorme importancia, e influencia, de los materiales en la civilización actual.

Y, ¿cómo puede uno encontrar nuevos materiales?.

La verdad es que, durante bastante tiempo, la búsqueda de nuevos materiales se asemeja bastante a la del entomólogo, o incluso algo más a la del buscador de meteoritos²⁰, de los que en cierto modo el primero tiene ventaja ya que al menos sabe los sitios donde es más probable que haya mariposas. Sin embargo, aunque la fabricación a medida a que hacíamos referencia está todavía más cerca de la utopía que de la realidad, se han hecho progresos considerables en los caminos de búsqueda de nuevos materiales. Existe por otra parte una estrategia bastante sencilla que permite, al menos, desarrollar la búsqueda de manera sistemática.

Como se recoge en la Tabla VI, hay tres caminos principales para el diseño de materiales: cambio de estructura a composición constante, cambio de composición manteniendo la estructura y procesos redox. A ellos se puede añadir la obtención de nuevas composiciones al azar, o cuando se están buscando otras, como ocurrió en el caso de la β -alúmina, o el descubrimiento de nuevas formas alotrópicas de los elementos, como en el caso, ya citado, del C₆₀. Es obvio, sin embargo, que ambos casos requieren una elevada dosis de "serendipia"...

20. J.E. Huheey ha utilizado este símil en otro contexto: *Inorganic Chemistry*, Harper, New York, 1972.

Tabla X: Tipos de materiales incluyendo alguna característica específica y sus principales usos

Tipo	Ejemplo	Propiedades	Usos
Metales y Aleaciones	Aceros. Super-aleaciones	Tenacidad. Fortaleza	Automoción; Aviación Herramientas
Cerámicas	Alúmina. Nitruro de Silicio	Resistencia a corrosión. Dureza	Refractarios; Componentes de motores; Herramientas
Semiconductores	Si; GaAs; HgTe III-V	Electrónica	Comunicaciones; Informática
Superconductores	Nb ₃ Ge; HTSC(*) V ₃ Si	Prop. Elect. y Magnéticas	Electrónica; sensores; Imanes
Plásticos	Polímeros; Caucho; Poliuretano	Baja densidad. Resist. Corros.	Tubos; Paneles; Utensilios
Compuestos	Plásticos, cerámicas y metales reforzados	Tenacidad; Fortaleza. Ligereza	Transportes; Deportes
Cemento	Portland	Dureza. Economía	Construcción
Madera y Derivados	Balsa. Roble Papel	Mecanización Múltiples	Construcción Imprenta
Vidrios/ Amorfos	SiO ₂ -B ₂ O ₃ Silicio; Metales	Transparencia; Color; Prop. Magn.	Construcción; Utlaje.
Fibras	Algodón; Nylon	Duración; Manufactura.	Textil
Fotónicos	Vidrios; LiNbO ₃	Transparencia; Laser	Comunicaciones; Dispositivos
Catalizadores	Rh/Al ₂ O ₃ ; Pt TiO ₂ ; SrTiO ₃	Catálisis; Fotocatálisis	Síntesis; Hidrólisis; Reformado

Biomateriales

(*) HTSC <> High Temperature Superconductors: Superconductores de alta temperatura

Tabla XI: Materiales clasificados de acuerdo con su utilidad

Materiales y producción de energía

- " y construcción mecánica
 - para las industrias eléctrica, electrónica y del tratamiento de la información
- " para la salud
- " para los deportes y el ocio
- " para la industria aeroespacial
- " para el transporte en carretera y ferrocarril
- " y armamento
- " para la construcción e ingeniería civil
- " para el embalaje

y ciertamente que en esto cabe un largo etcétera.

La búsqueda de materiales manteniendo la composición constituye, de hecho, uno de los aspectos del estudio de las transiciones de fase en el estado sólido. En la Tabla VIII, se muestran algunos ejemplos destacados de sustanciales cambios en las propiedades físico-químicas producidos por cambios en la estructura cristalina. Aunque tradicionalmente es la temperatura la variable termodinámica empleada para producir la modificación, se utiliza cada vez más la presión o, más comunmente, ambas. Efectivamente, tras los pioneros trabajos de Bridgman sobre el diagrama de fases del hielo, en el que se encontraron no menos de seis fases sólidas diferentes²¹, la presión ha sido un destacado instrumento de trabajo en los laboratorios de estado sólido. Esto ha tenido lugar en una doble vertiente: de una parte, el estudio de especies químicas a alta presión intentando reproducir las condiciones del interior del globo terrestre. En este sentido, son importantes los estudios de la transición de fase olivino-espinela, que podría estar implicada en la liberación de energía que acompaña a muchos fenómenos sísmicos, o los que sugieren que el hidrógeno se hace metálico a temperaturas muy bajas, del orden de 10 K, y presiones muy altas, del orden de 500 kbar, por lo que podría constituir el núcleo de las estrellas pesadas.

El segundo procedimiento de búsqueda sistemática de materiales: cambios en la composición manteniendo la estructura, tiene en realidad varias vertientes, Tabla IX, según se trate de la sustitución de todos o de sólo algunos de los átomos de un cierto tipo y, dentro de este último apartado, si se mantiene o no el número de sitios habitualmente ocupados en esa estructura.

21. A. von Hippel, *Mat. Res. Bull.* **14**, 273-99 (1979).
A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4ª edición, OUP, Oxford, 1975.

En el primer caso, 2a) en la Tabla VI, se obtiene lo que se suele denominar una familia estructural. En estos casos, *e.g.* Tabla VII, correspondiente a la estructura del rutilo, la sustitución de por ejemplo todos los átomos metálicos por los de otro elemento da lugar a una distinta ocupación de las bandas electrónicas²², lo que provoca drásticos cambios en las propiedades, Tabla VII. Esto da lugar a una familia de materiales en las que se observa un cambio paulatino en las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Estamos pues bastante cerca de los materiales a medida...

Cuando únicamente se cambian algunos átomos de un tipo, aparecen dos tipos de soluciones sólidas. En las verdaderas (SSV), 2b en Tabla VI, también se modifican las propiedades de manera drástica, como en el ejemplo del denominado BPB, el primer superconductor basado en la estructura perovskita, con temperatura crítica superior a los 10 K²³; en este caso, se modifican las propiedades de manera progresiva en función de la composición, *i.e.* en función del contenido en bismuto.

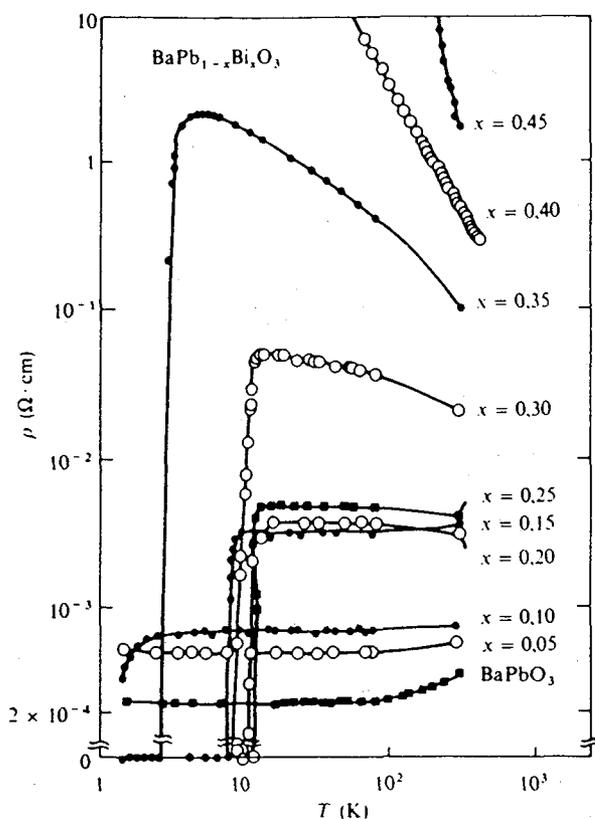


Fig. 9. Un óxido superconductor "clásico": Resistividad vs temperatura para diferentes composiciones.

22. J.B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, J. Wiley, New York, 1963. *Progress in Solid State Chemistry*, 5, 143 (1971).

23. A.W. Sleight, J.L. Gillson y P.E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17, 27 (1975).

y, por razones que permanecen oscuras, se alcanza un máximo en $T_C \sim 13.1$ K para un contenido en bismuto del 75 %. Otro ejemplo espectacular, dentro de la propia familia perovskita, lo constituye la SSV: $PbTi_{1-z}ZrO_3$, en la que la composición correspondiente a $z = 0.52$, da lugar al mejor material piezoeléctrico conocido, con un coeficiente dieléctrico unas cincuenta veces superior al del cuarzo; para tener una idea de lo que esto supone en términos prácticos, baste con decir que aplicando una fuerza de unos diez newtons, (por ejemplo, dándole un martillazo), se produce entre sus extremos un voltaje de más de ¡1 550 voltios!²⁴. Otros miembros de la solución sólida tienen valores parecidos pero menores.

Los ejemplos se podían multiplicar²⁵, pero es mejor considerar a continuación el caso de las soluciones sólidas anómalas (SSA), en las que la sustitución de algunos átomos por otros deja sin ocupar alguno de los sitios de la estructura: 2c) en la Tabla VI.

Quizá el ejemplo más conocido de este tipo lo constituyan los materiales derivados de la zircona, ZrO_2 , obtenidos por sustitución parcial del zirconio, Zr(IV), por ytrio, Y(III), que lleva necesariamente aparejada la "eliminación" de algunos iones oxígeno de la estructura tipo fluorita característica de aquélla. Dos aspectos principales hacen de este sistema uno de los arquetipos del comportamiento de las SSA, y muestran claramente la influencia de este tipo de cambios en la composición en el diseño de nuevos materiales. Se trata de la importante modificación de las propiedades eléctricas del aislante ZrO_2 que, al disolver Y_2O_3 , se convierte en un excelente conductor iónico por medio de iones oxígeno; ello hace que éste sea el material más utilizado como sensor de oxígeno y en el sistema más común de las células de combustible - dispositivos para combustión sin llama -.

El otro aspecto interesante en cuanto a propiedades se refiere a la modificación de la simetría de la celda unidad, ya que, de monoclinica a temperatura ambiente cuando pura, la zircona dopada con ytria se convierte en cúbica, estructura de alta temperatura ($> \sim 1\ 200$ K) del propio ZrO_2 . Aunque podría pensarse que un cambio de simetría "sólo" tiene importancia académica- lo que para los que estamos en esta sacrosanta casa es, obviamente, de mucha importancia- la realidad es que, tratándose de un material refractario, utilizado en el recubrimiento de hornos y otros recintos de alta temperatura, ese cambio de simetría conduce a la supresión de una transición de fase monoclinico-tetragonal, en la que se produce un marcado cambio de volumen, en torno al 5-9%²⁶ y que, al producirse de manera reiterada en procesos sucesivos de calentamiento y enfriamiento, da lugar a la fractura del material y, muy a menudo, a la inutilización del horno. Dicho sea de paso, el estudio de la transformación Tetragonal -Monoclinico en la propia zircona, ha permitido establecer con claridad uno de los mecanismos de mejora de la tenacidad que hasta ahora se conocen en el campo de la cerámica²⁷: el denominado mecanismo de transformación. Los otros son el de fibrilación, que en realidad consiste en la formación de un material compuesto, cuyas fibras impiden

24. J.C. Anderson *et al.*, Referencia, pág. 536.

25. R. Roy. *The Major Ternary Structural Families*, Springer Verlag, New York, 1974.

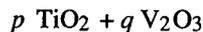
26. Ejemplo claro de que no todas las transiciones de fase son buenas en Ciencia de Materiales.

27. H.K. Brown. *Scientific American*, 255, 169 (1986).

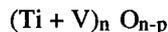
el crecimiento de grietas, y la propia inclusión de grietas microscópicas que impiden la progresión de las más grandes²⁸.

Un último matiz: cuando se dice cambio en la composición manteniendo la estructura, nos referimos a la *estructura media* del material, esto es, la que habitualmente da la microscopía óptica, o los métodos de difracción: neutrones y rayos-X principalmente. No obstante, el mero hecho de cambiar un átomo por otro diferente en una red cristalina da necesariamente lugar a cambios *microscópicos* en ésta. Pero, en realidad, esos cambios no sólo se producen en el entorno íntimo del átomo sustituido, que será generalmente de distinto tamaño que el entrante. Efectivamente, cuando, como en este caso, ambos cationes presentan diferentes estados de oxidación, la sustitución implica, en el caso de los óxidos, la presencia de posiciones oxígeno sin ocupar en la estructura. En tanto que la sustitución tenga lugar en pequeña extensión, esas posiciones sin ocupar, que en ese caso se denominan *defectos de Schottky o vacantes*, estarán suficientemente separadas y no ejercerán interacciones mutuas, aunque el entorno próximo de cada una de ellas estará, desde luego, distorsionado²⁹. Sin embargo, cuando ese número crece aparecen interacciones entre los defectos, y se alcanza una concentración para la que éstos ya no son defectos aislados sino complejos, extensos, microdominios, etc³⁰ y, eventualmente, se forman nuevas fases. De este modo, la sustitución puede dar lugar así mismo a una -o varias- familias de fases que en principio poseen propiedades diferentes, por lo que se trata de *nuevos materiales*. En el caso de la sustitución de zirconio por ytrio en el óxido de zirconio a que venimos haciendo referencia, Rosell ha demostrado la formación de fases, inicialmente en forma de microdominios en los que predomina el orden a corta distancia. A concentraciones elevadas de ytrio se observa, efectivamente, una familia de fases en las que existe el orden a larga distancia.

Esta situación no es, por supuesto, privativa de la estructura fluorita. Así, en el sistema³¹



sobre la base de la estructura del rutilo, se ha observado la formación de defectos extensos aislados, Figura 10 a, agrupados, Figura 10 b, y, para elevadas concentraciones de vanadio, la presencia de una familia de familias de fórmula general



28. *Materials Science and Engineering for the 1990s*. National Research Council of U.S.A., National Academy of Sciences. Washington, 1989. pág. 82.

29. N.F. Mott y D. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, O.U.P., Oxford, 1947.

N.F. Mott y E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline solids*, 2ª edición, O.U.P., Oxford, 1979.

30. M.A. Alario Franco, *Cryst. Lattice Defects & amorph. Mat.* 3, 127 (1987).

31. Carlos Otero Díaz, *Tesis Doctoral*: Universidad Complutense, Madrid, 1979.

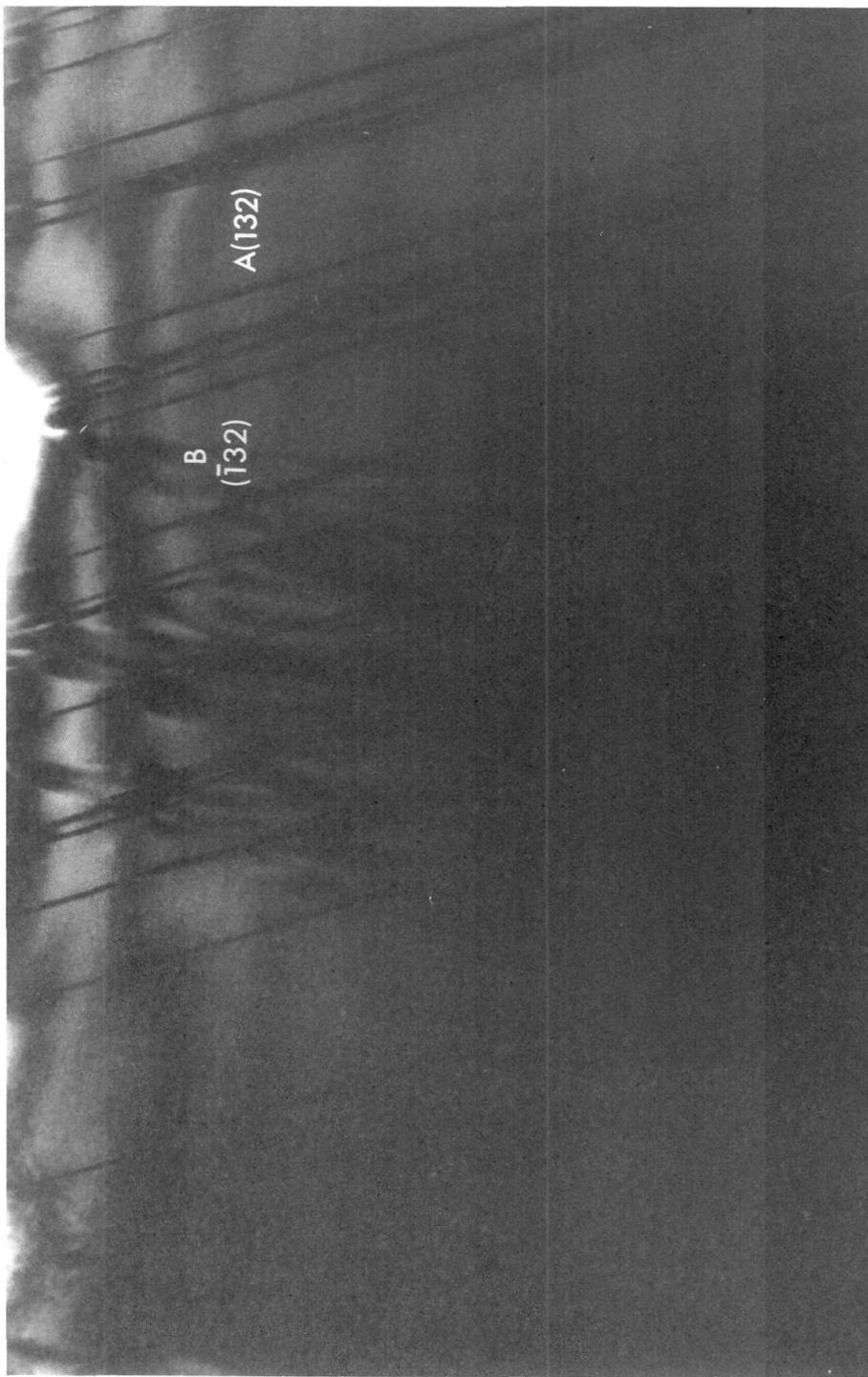


Fig. 10a).- Defectos extensos aislados en el sistema $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$,
(C. Otero Díaz, *Tesis Doctoral*, 1979).

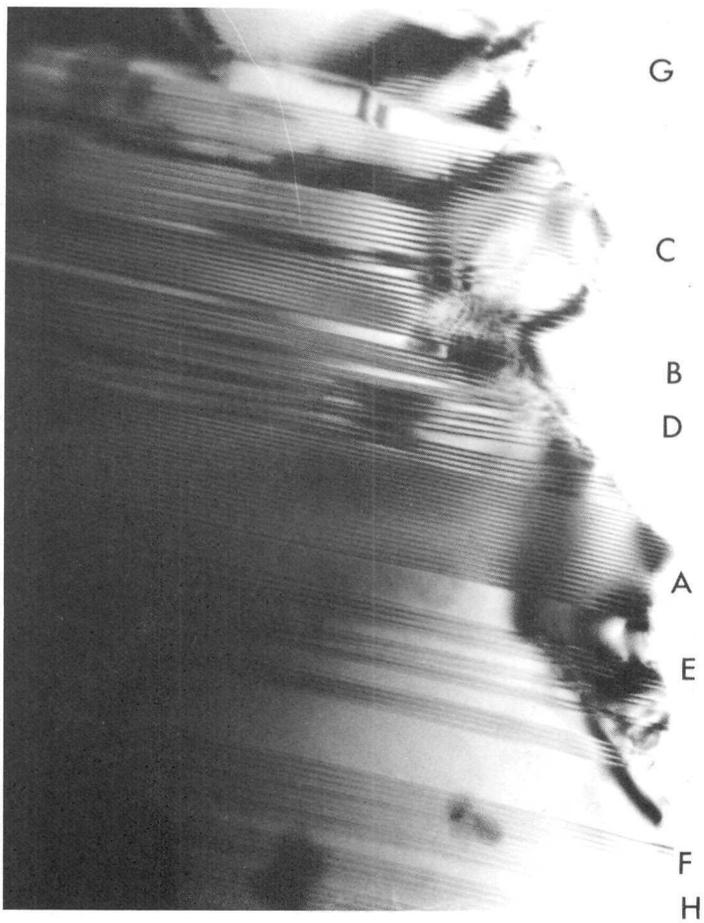


Fig. 10b. Defectos extensos parcialmente ordenados en el sistema $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$
(C. Otero Díaz, *Tesis Doctoral*, 1979).

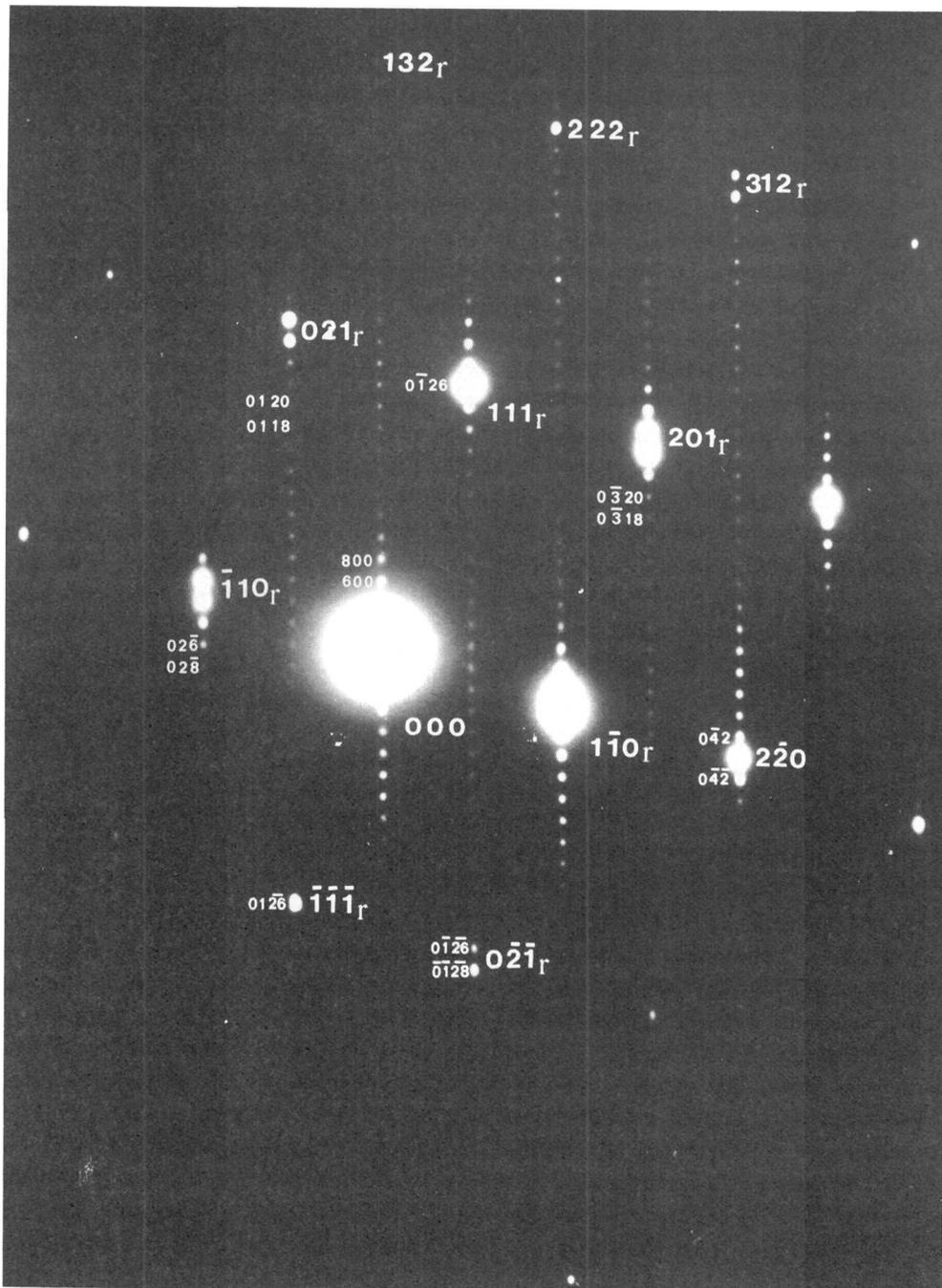


Fig. 10c. Superestructura de orden 26 a lo largo de g_{132} producida por ordenación de defectos extensos en el sistema $TiO_2-V_2O_3$, (C. Otero Díaz, *Tesis Doctoral*, 1979).

donde para cada valor, entero, de p se obtiene una familia y, dentro de ésta, para cada valor de n un miembro distinto, esto es un *nuevo material* con distintas propiedades. La Figura 10c, muestra un diagrama de difracción de electrones que se puede interpretar como una superestructura de orden 26, a lo largo de la dirección g_{132} en la estructura del rutilo, y a la que corresponde la fórmula ideal/nominal $(Ti+V)_{26}O_{51}$, esto es, una relación no-metal/metal de 1.9615.

La situación que acabamos de describir para las SSA es análoga a la que se presenta en los denominados "*compuestos no estequiométricos*" CNE, a veces denominados compuestos de composición variable. Existe una importante diferencia entre las SSA y los CNE, sin embargo, ya que en éstos los dos -o más- iones en diferente estado de oxidación son del mismo elemento. Se trata de una importante diferencia, y no de un simple matiz, ya que a la hora de preparar y hacer reacciones con estos sólidos, para alcanzar la homogeneización no es necesario ordenar los cationes metálicos, sino únicamente las cargas, lo que es sensiblemente más simple. Esto no quiere decir, sin embargo, que las características estructurales de los compuestos no estequiométricos lo sean. En ocasiones, éstas pueden ser tan o más elaboradas que las que acabamos de citar para el sistema $TiO_2-V_2O_3$. Así por ejemplo, la Figura 11 muestra el caso de la acomodación de un exceso de oxígeno por formación de microdominios tridimensionales en un óxido mixto no estequiométrico de estroncio y hierro con un ión tierra rara, basado en la estructura de la perovskita³².

Los compuestos no estequiométricos resultan de la inserción o extracción de átomos/iones en una estructura cristalina. Cuando esto tiene lugar a temperatura ambiente o próxima a ella se suele hablar de, Química suave, correspondiente a la expresión inglesa "*soft Chemistry*" y a la francesa "*Chimie douce*".

Se conocen ejemplos de inserción/extracción de cationes, como en los conocidos *bronces de wolframio*, descubiertos por Wohler en 1850, y en el propio grafito, como indicábamos anteriormente, o de aniones, generalmente el oxígeno, como en UO_{2+x} , o en $Ba_2YCu_3O_{7+\delta}$, el celeberrimo superconductor del que pronto nos ocuparemos.

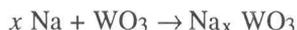
Merece la pena detenerse un momento en los Bronces³³, por cuanto en ellos se observó, probablemente por primera vez, uno de los aspectos más importantes de la química de materiales y al que hemos hecho referencia más arriba: se trata de la evolución progresiva de alguna(s) propiedades, para empezar el color, pero así mismo las propiedades de transporte eléctricas y magnéticas, con la composición. Efectivamente, el sustrato material de estos bronce, que reciben su nombre debido a su apariencia coloreada, brillo metálico, conductividad eléctrica e insolubilidad en ácidos no oxidantes, es el trióxido de wolframio (VI), especie química con estructura próxima a la del trióxido de renio (VI), una red tridimensional de octaedros $[M-O_6]$ que comparten todos sus vértices, y que posee todas las características necesarias para

32. M.A. Alario Franco y J.-C. Joubert, Proc. 2nd Symp. Solid State Chemistry, Eindhoven, 1982. 3, 729 (1983).

M.A. Alario Franco, M.J. Rodríguez Henche, M. Vallet, J.M. G. Calbet, J.C. Grenier, M. Pouchard y P. Hagenmuller, Ibid, 3, 733 (1983).

33. P. Hagenmuller, Tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds, recogido en Comprehensive Inorganic Chemistry, 4, 541-605. O.U.P., Pergamon, 1973.

ser metálico ¡excepto los electrones!, hasta el punto de que recibe el nombre de "metal sin electrón"³⁴. Pues bien, en el proceso de inserción de elementos o compuestos en los túneles que dejan entre sí los octaedros, por ejemplo:



la labor de la especie insertada es precisamente la de aportar esos electrones que, reduciendo parcialmente al wolframio, producen las propiedades de los broncees³⁵.

Por supuesto que como el propio WO_3 es una especie química no estequiométrica, *i.e.* WO_{3-x} ³⁶, cabe la posibilidad de formar broncees a partir de las especies parcialmente reducidas, lo que efectivamente se ha realizado³⁷.



Fig. 11. Microdominios composicionales en un óxido no estequiométrico.

-
34. A. Hammett y J.B. Goodenough, *Landolt-Bernstein New series*, **17g**, Springer, Berlin (1984).
35. P.G. Dickens y P.G. Wiseman, *MTP Int. Rev. of Science, Inorganic Chemistry*, Serie 2, Butterworths, Londres, 1975.
36. A. Magnéli, *Arkiv Kemi*, **1**, 513 (1950).
37. J.M. González Calbet, C. Rosique Pérez, M. Vallet Regí, M.A. Alario Franco y J. Rodríguez Carvajal, *Solid State Ionics*, **32/33**, 162-166 (1989).

Existen naturalmente muchas otras reacciones químicas, en particular de oxidación-reducción que dan lugar a modificaciones tanto en las propiedades como en la estructura, y que dentro de la clasificación recogida en la Tabla VI, se encuadran en el apartado general de "otros procesos".

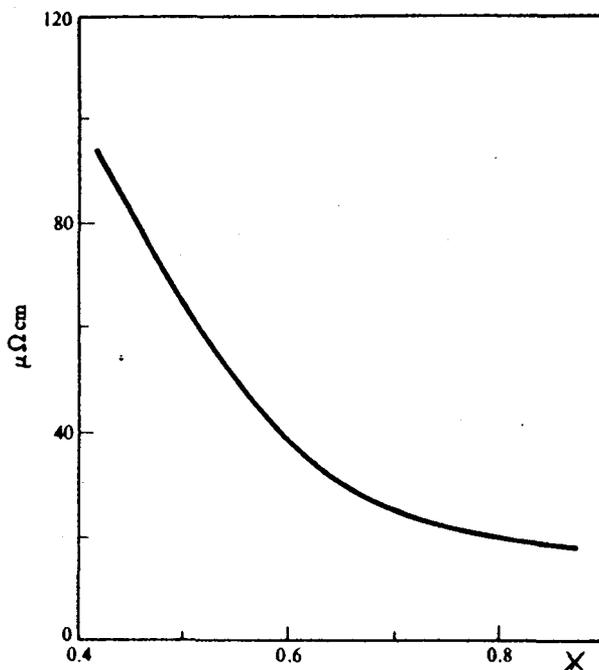


Fig. 12a. Resistividad eléctrica en función de la composición en los bronceos de wolframio: Na_xWO_3 .

Como ejemplo de este último tipo, vamos a recordar brevemente la preparación de un material tipo rutilo por medio de una síntesis redox a alta presión que no constituye una transición de fase. El material en cuestión, el dióxido de cromo, CrO_2 , constituye, junto con la magnetita, Fe_3O_4 , los granates, las ferritas, el boruro de hierro y neodimio, y tantos otros el conjunto de los materiales magnéticos no moleculares, que dan lugar al mercado billonario a que antes nos referíamos.

Pues bien, la síntesis del CrO_2 constituyó, en realidad, una auténtica carrera entre los laboratorios de investigación de RCA y du Pont de Nemours por conseguir, a partir del Cr_2O_3 , la preparación industrial de ese dióxido, material de enorme interés tecnológico por su utilización en bandas magnéticas de audio, video y memorias de ordenadores. Dicha carrera fue ganada por du Pont³⁸ que, sin embargo no consiguió interesar a IBM en su utilización en las memorias de sus ordenadores, debido a la

38. D.B. Rogers, R.D. Shannon, A.W. Sleight y J.L. Gillson, *Inorg. Chem.* 8, 841 (1969).

necesaria modificación de todos los cabezales de lectura y grabación de los mismos que ello hubiera requerido. Por ello, la patente fue ofrecida a BASF que la comercializó en exclusiva hasta su caducidad hace un par de años, en el también pingüe mercado audiovisual. La presencia de un apetitoso mercado, movilizó pues los recursos científicos y comerciales de las más grandes empresas multinacionales para fabricar a escala industrial un "modesto" óxido metálico, metaestable a la presión de oxígeno ambiente, que presenta la estructura del rutilo, Tabla VII, y que posee la virtud de ser, a la vez, metálico y ferromagnético. Para ello, el grupo de Rogers, Sleight, Shannon y Gilson, tuvo que desarrollar un método de síntesis a alta presión de oxígeno a escala de decenas de kilos de material, lo que supuso importantes esfuerzos también en la selección de materiales para los autoclaves.

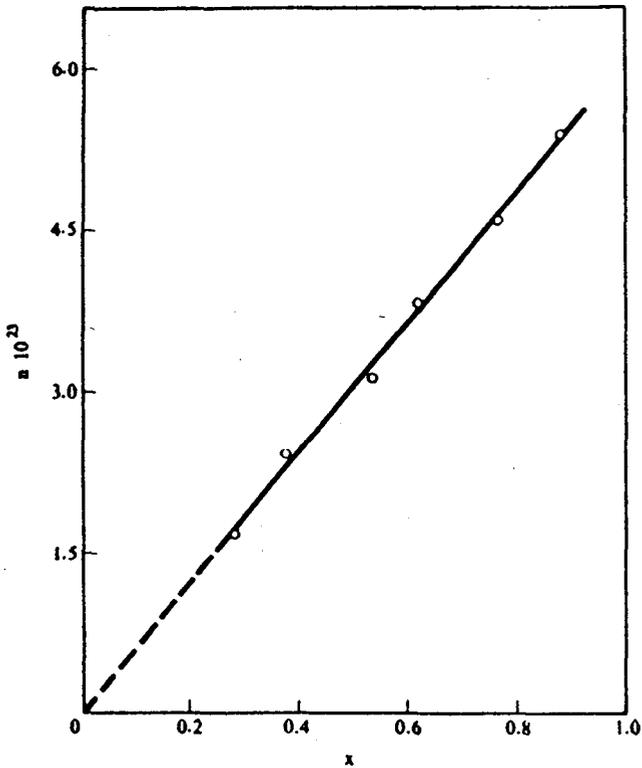


Fig. 12b. Número de portadores en función de la composición en los bronce de wolframio: Na_xWO_3 .

Una parte fundamental de la investigación en este campo reside, sin duda, en el estudio teórico de las propiedades de transporte eléctrico y de las propiedades magnéticas de estos materiales; es notorio que este terreno ha sido tradicionalmente dominio privilegiado de la Física del Estado Sólido³⁹. Sin embargo, por la propia naturaleza del tema, fronterizo entre la Física y la Química, es cada vez mayor la contribución de los químicos en este estudio. De entre ellos, cabe destacar la labor pionera y amplia del ya citado J. B. Goodenough, autor de varias obras clásicas y multitud de artículos sobre el tema dedicados esencialmente a óxidos y parcialmente a sulfuros. El otro soporte de esta auténtica renovación en la Química del Estado Sólido es R. Hoffmann⁴⁰ quien, tras una fertilísima labor en la aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares a las reacciones orgánicas, lo que le valió, junto con Fukui, el premio Nóbel de Química en 1981, ha encaminado sus pasos hacia los sólidos menos conocidos: nitruros, siliciuros, etc, abriendo nuevos caminos.

Así, como señala el propio Hoffmann, un sólido como ThCr_2Si_2 , cuya estructura, Figura 13, es adoptada por más de doscientos compuestos de estequiometría AB_2X_2 , no aparece en los textos habituales de Química ni en los de Ciencia de Materiales, y ello a pesar de que todos ellos poseen interesantísimas propiedades de transporte que, por falta de espacio, no podemos describir aquí.

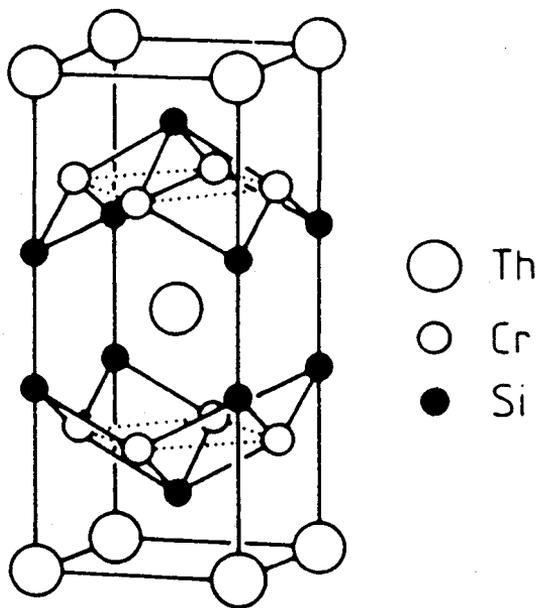


Fig. 13. Estructura del ThCr_2Si_2 .

39. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, J. Wiley, New. York, 1956.
N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Filadelfia, 1976.
40. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces*, VCH, New. York, 1988.

Constituye una satisfacción para el que ésto escribe recordar que tanto Hoffman como Goodenough han dictado recientemente (Enero y Junio de 1992, respectivamente) conferencias en la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense.

Seguro que la Naturaleza está llena de ejemplos de buenos materiales. Quizá se trata únicamente de copiarlos.

Desde luego que existen magníficos materiales naturales; la mayoría de ellos son materiales compuestos como las rocas, los huesos, la madera, la seda... y un larguísimo etcétera. No vamos a dedicar sin embargo mucho espacio a estos primeros materiales, pero, abundando en la idea del titulillo de este apartado, sí que nos gustaría decir alguna cosa sobre dos o tres de ellos, puesto que efectivamente al cabo de tantos millones de años, la naturaleza ha tenido tiempo de perfeccionarlos.

La madera es un material compuesto, con una estructura complejísima⁴¹, en la que predominan dos polímeros: celulosa y lignina.

La primera, localmente cristalina, forma láminas de dos o tres capas unidas entre sí por medio de la lignina, que es amorfa. Las proporciones relativas entre ambas son del orden de dos a uno, y muchas de las propiedades de la madera como flexibilidad y dureza dependen en gran medida de esas proporciones.

La celulosa cristalizada tiene una densidad sensiblemente mayor que el agua, 1.5 g cm⁻³, mientras que las maderas tienen densidades bastante más bajas, lo que ha sido de enorme importancia en el desarrollo de la humanidad al permitir la navegación. Por ejemplo las maderas de balsa, roble y guayaco --el *Lignum vitae*, o palo santo--, tienen densidades respectivas de 0.04, 0.12 y 0.74 g cm⁻³, o sea un factor de 34 entre la primera y la última.

Otro inmenso campo en el que la naturaleza muestra sus capacidades en el área de los materiales lo constituyen los biominerales:

En la actualidad se conocen⁴² no menos de 60 minerales útiles en biología, y es más que probable que se descubran muchos otros; aunque estos minerales desarrollan un amplio tipo de funciones, la mayoría se utilizan como soporte (*e.g.* esqueletos), armaduras (*e.g.* conchas), armas (*e.g.* espinas) y dispositivos (*e.g.* sensores sónicos y gravitatorios). En general se trata bien de un sólo material más o menos simple, como el carbonato cálcico en los otolitos, o de materiales compuestos con uno o más componentes inorgánicos como en el nácar o en los huesos. En este último caso, se trata de materiales extremadamente complejos, en los que componentes e intercaras han ido evolucionando hasta alcanzar la disposición idónea para la función que desempeñan, lo que como ya hemos indicado constituye uno de los objetivos de la Ciencia de Materiales.

41. R. Cotterill, *The material world*, C.U.P. Cambridge (1989), Capítulo 16.

42. H.A. Lowenstam y S. Weiner, *On biomineralization*, O.U.P. Oxford, 1991, pág. 7.

Así, los huesos están formados por una matriz orgánica, el colágeno --proteína gelatinosa presente en el tejido conectivo en los organismos pluricelulares, a los que suministra simultáneamente fortaleza y flexibilidad -- y un componente inorgánico, el hidroxapatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, prácticamente insoluble en agua, y que como agujas cristalinas dispuestas en forma de roseta suministra la consistencia y gran parte del peso - un adulto sano tiene hasta 3.5 kg de apatito entre el esqueleto y los dientes⁴³ -.

Las características mecánicas de los huesos dependen de las proporciones relativas y la microestructura de esos componentes, y pueden variar entre amplios límites dependiendo de la función a desarrollar,

Tabla XII - Principales características mecánicas de los huesos

Módulo de Young	3 - 30	GPa
Resistencia a la flexión	10 - 30	MPa
Esfuerzo de Fractura	300 - 600	J m^{-2}

Por ello, el asta de ciervo tiene un elevado coeficiente de fractura para soportar el impacto en las luchas previas al apareamiento, mientras que el fémur del rinoceronte es a la vez rígido y tenaz para soportar el enorme peso que sustenta. Pero como el hueso forma parte de un organismo vivo, se adapta a las situaciones para mejor cumplir su función; por este motivo, los huesos de los astronautas se desmineralizan, pierden apatito, en las condiciones de ingravidez que soportan, ya que necesitan menos rigidez; presumiblemente, la situación se invertiría, incremento en la proporción relativa del componente mineral, si se encontrasen durante suficiente tiempo en condiciones hipergravitatorias.

Otro ejemplo⁴⁴, las diatomeas construyen su exoesqueleto de sílice hidratada amorfa por el conocido procedimiento denominado "sol-gel", y cada especie presenta una morfología distinta basada en el "molde" suministrado por las células. Cuando el esqueleto está completo, se absorbe una capa de alúmina que impide la solubilización de la sílice en el agua del mar.

Otro elaborado sistema es el que se presenta en la dentadura del erizo de mar, *paracentrotus lividus*, que también es un material compuesto formado por un 55 % de fibras de calcita ricas en magnesio, hasta alcanzar casi la composición de la *dolomía*, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, con una relación acicular de 100 a 1 y embebidas en una matriz de CaCO_3 amorfo. Es este pues un ejemplo bastante espectacular de yuxtaposición ordenada de

43. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *The chemistry of the elements*, Pergamon, Oxford (1984), pág. 604.

44. J.D. Birchall, en *Biomaterialization*; Editor: R.J.P. Williams, VCH, Weinheim (1989).

dos fases, cristalina y amorfa, de la misma especie química y entre las que se entrecruzan las células que controlan el crecimiento⁴⁵.

El último ejemplo de material biomineral estructural que vamos a considerar es el esqueleto de la sepia común, *sepia officinalis*⁴⁶. La mayoría de los calamares y pulpos son demasiado pesados para flotar y lo consiguen por movimientos natatorios casi permanentes. La sepia, sin embargo, ha conseguido resolver el problema de una manera mucho más ingeniosa por medio de un peculiar tanque o flotador, constituido por un hueso poroso (porosidad total 90 %), que puede absorber aire para subir o agua para sumergirse, y que además le sirve de esqueleto interno. Teniendo en cuenta que la sepia se sumerge hasta los 200 m sin dificultad, lo que supone una presión de unas 20 atm, es obvio que la estructura de ese hueso tiene que ser bastante especial y, en efecto, así es⁴⁷: se trata de una red de capas de aragonito separadas unas de otras por una especie de columnas o pilares de sección sigmoidal. Este tipo de estructura ofrece la máxima resistencia a la compresión con el mínimo de material. Además, dicha estructura se forma sobre la base de una subestructura matriz orgánica que actúa de soporte prefabricado. Por lo demás, la estructura del esqueleto-flotador de la sepia comienza a ceder hacia los 230 metros, pero aún así, no lo hace de manera catastrófica sino gradual. Curiosamente, este tipo de geometría se utiliza en la estructura de los fuselajes de los aviones para los que resulta idónea al combinar rigidez y ligereza: la jibia lo sabe desde el periodo cámbrico, hace cientos de millones de años... .

Otro interesantísimo uso de los materiales en la biosfera es el de los sensores de campos magnéticos o gravitatorios utilizados por multitud de organismos incluyendo plantas y algún animal con el geotropismo y muchos animales con la orientación gravitatoria o magnética.

En las plantas, el geotropismo está controlado por granos de almidón (densidad 1.5 g cm^{-3}) suspendidos en un fluido de densidad próxima a la del agua.

En los animales, la situación es bastante más compleja y así en las ratas las partículas, denominadas otoconia por creerse inicialmente que eran detectores de sonidos⁴⁸ - están situados en el aparato vestibular, y formados por cristales de calcita de diferentes tamaños unas veces como cristales individuales diferenciados y otras como agregados de estos encolados por proteínas⁴⁹.

En los teleósteos, el otocisto contiene otolitos simples minerales, y el aparato vestibular tiene tres cámaras: en el sáculo y en el utrículo, los otolitos son de aragonito, mientras que en la interior, denominada lagena, la forma cristalina del CaCO_3 presente es la vaterita. En los anfibios, sin embargo, la primera cavidad y la última tienen otolitos de aragonito, mientras que el utrículo, cavidad intermedia, los tiene de calcita. No está claro si las diferencias son funcionales o si proceden de los distintos entornos en los que

45. R. Pool, *Science*, **249**, 629 (1990).

46. J.D. Birchall, y N.L. Thomas, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2081-6, (1983).

47. R. Siezen, *Sea Frontiers*, **32** (2), 115-122 (1986).

48. M.D. Salamat, M. Ross y D. Peacor, *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol.*, **89**, 229-238 (1980).

49. S. Mann, S.B. Parker, M.D. Ross, A.J. Skarnulis y R.J.P. Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, **B218**, 415-424 (1980).

se produce el crecimiento cristalino. Vemos pues que materiales tan simples como "gránulos de densímetro" pueden ser tremendamente elaborados de acuerdo con la función que desempeña el sensor gravitatorio y con la especie.

Por lo que se refiere a los sensores magnéticos, quizá los más elaborados y complejos de los sensores naturales, se han detectado en numerosas especies, especialmente en las migratorias, pero ello es quizá debido a que éstas han sido las más estudiadas en este campo. Cabe señalar dentro del contexto de esta memoria que los avances más importantes en el estudio de los sensores magnéticos en los organismos se han podido realizar gracias a otros materiales, de los que ya hemos hablado abundantemente y aún nos ocuparemos más adelante: los superconductores. Efectivamente, gracias al denominado efecto Josephson, el desarrollo del denominado SQUID - no confundir con calamar -, ya que procede del acrónimo de su denominación inglesa "*Superconducting Quantum Interference Device*" permite la detección de campos magnéticos extremadamente débiles⁵⁰. De ahí que haya sido posible detectar picogramos de magnetita en organismos tales como las bacterias magnetotácticas.

Se han observado sensores magnéticos en multitud de organismos, desde el salmón a las abejas, de alguna mariposa a los murciélagos, en muchos pájaros y peces y, quizá también, en el hombre, aunque en este caso no existen pruebas definitivas. En todos los casos, estos detectores permiten detectar el campo magnético terrestre, aunque la magnetita también se usa como abrasivo en los dientes de ciertos caracoles⁵¹.

En el caso de las bacterias, un conjunto de cristales de magnetita se presentan unidos por una bicapa lipídica junto con algunas proteínas lo que es un nuevo ejemplo de material compuesto que, en este caso constituye el *magnetosoma*. Los cristales de magnetita, que tienen tamaños en torno a la décima de micra, son monodominios magnéticos, por lo que el conjunto del magnetosoma actúa como un imán cuya función es la de orientar la bacteria en relación con las líneas de fuerza del campo magnético terrestre. La bacteria se mueve así por medio de sus flagelos en la dirección adecuada. Es ciertamente notable que las bacterias en el hemisferio norte se orientan hacia el polo norte magnético mientras que las del hemisferio sur lo hacen hacia el polo sur.

50. M.A. Alario Franco y J.L. Vicent, *op. cit.*

51. H.A. Lowenstein y S. Weiner, *op. cit.* pág. 117.

Capítulo tercero

Vuelven los Superconductores tras una breve incursión en el terreno del orden.

Y ¿qué me dice Vd. del vidrio?

Si se enfría muy lentamente la sílice fundida, cristaliza el óxido de silicio en una de las múltiples fases que caracterizan el diagrama Si-O₂. Sin embargo, si se enfría rápidamente, se obtiene un material esencialmente desordenado que se denomina vidrio. La representación de alguna magnitud como el volúmen específico de la sílice en función de la temperatura, Figura 14 a,b, da una idea clara del diferente comportamiento frente a la temperatura de un material cristalino y otro vítreo.

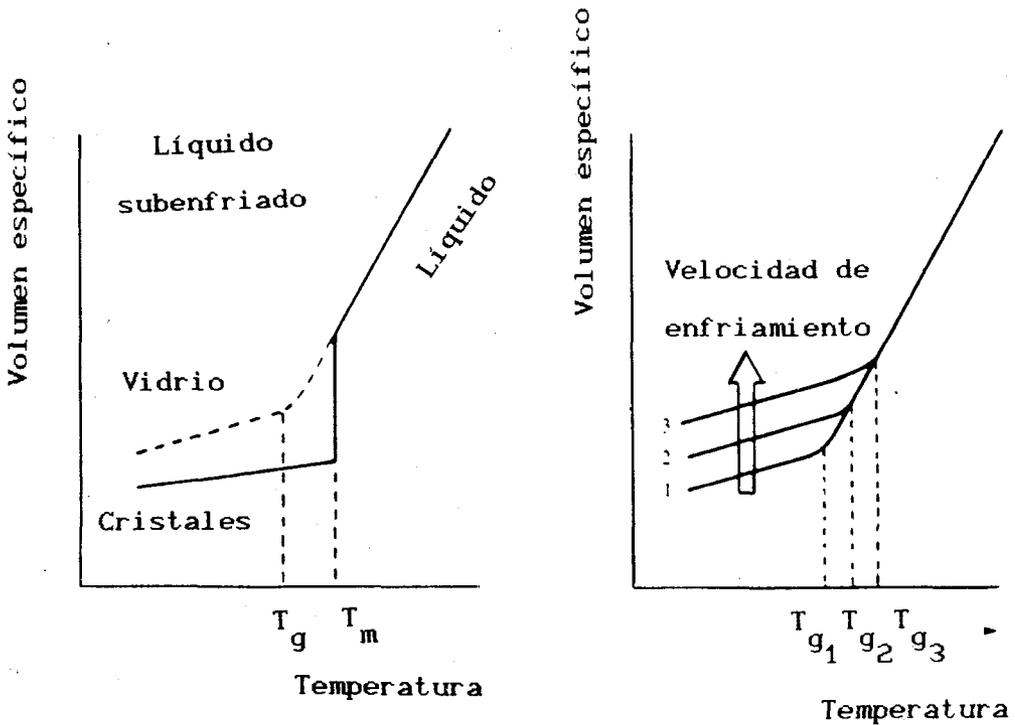


Fig. 14. Diferencias de comportamiento en el enfriamiento de un líquido que da lugar a un vidrio (a) y a un cristal (b).

T_g : Temperatura vítrea; T_m : Temperatura de fusión.

(Adaptado de J.C. Anderson *et. al.*, *Materials Science*, *op. cit.*)

Un líquido que al enfriar cristaliza, alcanza una temperatura, denominada de fusión, en la que se produce un marcado descenso en el volumen específico, y el desprendimiento del denominado calor latente. Por el contrario, un líquido que de lugar a un vidrio no cristaliza y la funcionalidad del volumen específico con la temperatura no muestra prácticamente cambio brusco al enfriarlo sino uno bastante gradual, Figura 14 a, que además depende de la velocidad de enfriamiento, Figura 14 b. Por lo demás, no hay calor latente asociado al proceso de vitrificación. El punto de intersección de las tangentes a las dos curvas observadas en la variación del volumen específico corresponde a una temperatura que, dependiente también de la velocidad de enfriamiento, se denomina temperatura vítrea, T_g . Un vidrio es pues un líquido subenfriado, y la transición del estado fundido al vítreo no es de naturaleza termodinámica sino cinética; el fundido al solidificar no alcanza el estado de orden a larga distancia característico del estado cristalino, aunque los átomos sí que observan un cierto orden denominado "orden a corta distancia" ("*short range order*" o *SRO*, por oposición a "*long range order*" o *LRO* , en la bibliografía en lengua inglesa).

El vidrio es un material natural que, como todos los materiales naturales, existe mucho antes que el propio hombre. El vidrio natural procede de la solidificación del magma para ciertas composiciones químicas, esencial, pero no exclusivamente basadas en la sílice - *vide infra, vidrios metálicos* - y que no llegan a cristalizar en las condiciones en que se enfriaron.

En la prehistoria, el hombre usa la obsidiana con finalidad funcional y ornamental, y ello en competencia con la propia piedra de sílex. En efecto, la obsidiana es a menudo transparente y de coloración parda, gris y, menos frecuentemente, de otros colores, y presenta una favorable fractura conchoidea con bordes cortantes y alta dureza.

De acuerdo con Fernández Navarro¹, el origen del vidrio no ha podido ser situado ni geográfica ni cronológicamente, suponiéndose que, tras el descubrimiento del fuego, y en el desarrollo de la alfarería y la cerámica surgió, de manera puramente accidental -nuevo caso, pues, de serendipia -, y van... .

Merece pues la pena citar la descripción que hace Plinio el Viejo (23-79 DDC), y que también recoge Fernández Navarro, *loc. cit.*, según la cual, el vidrio se descubrió al pié del Monte Carmelo: "*Se cuenta que habiendo arribado un barco de unos mercaderes que transportaban trona - un carbonato-bicarbonato mixto de sodio: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, éstos desembarcaron en esas orillas y fueron a preparar su comida. Al no encontrar piedras sobre las que apoyar sus marmitas para calentarlas, tomaron gruesos pedazos de su mercancía. Cuando la trona fundió y se mezcló con arena de la playa, comenzó a correr un líquido transparente, hasta entonces desconocido, que fue el origen del vidrio*".

Pero no es ni mucho menos seguro que el descubrimiento del vidrio tuviera lugar de esa manera, y la descripción de Plinio refleja probablemente la suma de varias cosas reales y varias inventadas por su fértil imaginación.

1. J.M. Fernández Navarro, *El Vidrio*, Editorial CSIC, 1991.

Lo que sí es seguro es que las primeras fábricas de vidrio estuvieron en Siria, unos 2.000 años antes del nacimiento de Cristo. En Egipto, sin embargo, el vidrio sólo aparece en la XVIII dinastía, ~ 1.500 a.C, y alcanza su esplendor en el reinado de Amenothep IV, hacia 1.360 tras la conquista, por los egipcios, de Siria de donde probablemente lo importaron.

El vidrio macizo y los mosaicos parecen haberse originado en Chipre y Rodas unos 900 años a.C y en Venecia unos 400 años después, mientras que el soplado parece oriundo de Fenicia donde se pudo iniciar poco antes del comienzo de la era cristiana. Cabe señalar aquí que, la importancia del vidrio para la Iglesia ha sido de primer orden en relación con la predicación de las Escrituras por medio de los vitrales a lo largo de toda la Edad Media, antes de la invención de la imprenta.

La manufactura del vidrio se extiende en toda Europa durante el imperio romano, especialmente en Sajonia, Hispania, Galia y en lo que hoy denominamos Países Bajos, sin embargo, una de las cimas del desarrollo artístico del vidrio se sitúa, desde luego, en Venecia hacia el siglo X, con el, aún hoy célebre *crystal de Murano* - que, por supuesto, ¡no es cristalino! -. Por su parte, la aplicación del vidrio a la medida científica, especialmente a la astronomía, comienza en Occidente con Galileo y Kepler hacia 1.600.

La fabricación industrial del vidrio, en el sentido moderno, es de origen francés, y comienza en la fábrica de espejos de Saint Gobain, fundada en 1665 junto a un frondosísimo bosque de más de 10.000 hectáreas, precisamente para utilizar la madera como combustible en el proceso de fabricación.

En España, la primera Fábrica Real se instaló en Barcelona hacia 1300, si bien, durante bastantes años se prohibió la instalación de hornos debido al peligro de incendio. En 1728, se instala en La Granja el vidriero catalán Ventura Sit², quien también pensó en utilizar la foresta, esta vez en los magníficos pinares de Valsain; obviamente, su otra motivación fue la presencia del palacio del Real Sitio de San Ildefonso, por entonces recién inaugurado, que esperaba tener como cliente, como así ocurrió. La principal producción de Sit fue efectivamente el vidrio plano, para ventanas, y el botamen de farmacia de diversas formas. La principal colección de éste está conservada en la Real Farmacia del Palacio de Oriente, oficina de farmacia cuyo último farmacéutico fué, como ya hemos mencionado en alguna ocasión³, el abuelo materno del que esto escribe, y que también fue titular de la Farmacia del Real Sitio hasta 1931.

Desde el punto de vista de su naturaleza químico-estructural, se acostumbra a distinguir tres componentes en los vidrios:

* Agentes vitrificantes - (*glass-forming components*)- de los que los principales son la sílice, basada en un agrupamiento de tetraedros [Si-O₄]- y el óxido de boro -que en este contexto recibe a veces el nombre de "*boria*" - formado por agrupamientos de triángulos [B-O₃], que a menudo pueden convertirse en tetraedros [B-O₄].

2. J.M. Fernández Navarro, *loc. cit.* pág. 35.

3. M.A. Alario- Franco, Papeles de la Fundación Valenciana de Estudios Avanzados. Editor S. Grisolfá, F.V.E.A., Valencia, 1991.

* Modificadores de red - (*glass-modifying oxides*) -, como los óxidos de los metales alcalinos y alcalino-terreos.

* óxidos intermedios, como la alúmina; estos componentes no pueden formar vidrios por sí mismos, pero si pueden entrar en redes ya formadas, por ejemplo sustituyendo a un tetraedro [Si-O₄] por otro [Al-O₄]. La diferencia de estados de oxidación, Si(IV) y Al(III), implica en esos casos una diferencia de carga que debe compensarse con la adición de otros óxidos, e.g. K₂O, Na₂O, etc.

La Tabla XIII recoge las características principales de alguno de los vidrios más importantes.

Tabla XIII .- Características principales de los vidrios mas destacados

Vidrio	SiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Propiedades y Aplicaciones
Cuarzo	99.5						Resist. Choque Térm. Tm~1000 C
Sodo-Cálcico	71-73	~13		~11		~0.5	Vidrio Plano
Plomo	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	(PbO ~21%) Prop. elec. Decorac.
Plomo Conc.	35		7.2			(PbO ~58)	Optica Acromat.
Bajo álcali	54.5	0.5	22.0		8.5	14.5	Fibra de vidrio
Borosilicato	80.5	3.8	0.4		12.29	2.2	Laboratorio
Aluminosilic.	57	1.0	5.5		4.0	20.5	Resist. Term. Baja Expans.

Adaptado de W.F. Smith "Principles of Materials and Engineering, Mc Graw-Hill, 2^a edición, 1990.

Los vidrios no son, sin embargo, sino un capítulo, aunque ciertamente el más importante dentro de los materiales amorfos. Obviamente que, como los propios vidrios, todos los materiales amorfos carecen de orden a larga distancia; pero los amorfos no vítreos están producidos a partir de especies químicas cuya tendencia natural es el estado cristalino. Oxidos metálicos distintos de la sílice y los demás que hemos mencionado más arriba, metales, etc, pueden prepararse en forma amorfa por procedimientos hasta ahora inhabituales y que, en general, comportan un enfriamiento rapidísimo, del orden de 10⁶ grados/sec. El camino habitual de cristalización de una sustancia transcurre a través de dos procesos característicos conocidos con los nombres de *nucleación y crecimiento de los núcleos*, ambos térmicamente activados⁴. La barrera para la nucleación disminuye muy deprisa al crecer la velocidad de enfriamiento,

4. K.J. Rao y M.C.R. Sastry, *Amorphous materials* en "Chemistry or advanced materials". C.N.R. Rao, Editor, Blackwell, London, 1993.

mientras que la barrera del proceso de crecimiento de los núcleos aumenta con aquél debido al marcado -exponencial- incremento en la viscosidad. Por ello, la cristalización es más fácil en unas zonas que en otras de la región de subenfriamiento y por debajo de una cierta temperatura la cristalización está impedida. El estudio de los procesos de amorfización a partir de un fundido se realizan con ayuda de los denominados diagramas T-T-T (tiempo-temperatura-transformación) que obviamente no caben en el contexto de esta memoria⁵. Sí cabe señalar, sin embargo, que existen diferentes procedimientos de alcanzar esos gradientes, en particular el que utiliza una rueda que gira rápidamente y sobre la que se hace caer el fundido desde elevadas temperaturas conseguidas, por ejemplo concentrando un haz laser⁶. Otros métodos utilizan la atrición mecánica de un sólido cristalino, la amorfización por irradiación con iones pesados o incluso el procedimiento sol-gel⁷.

El principal problema que plantea el estudio de los materiales amorfos no es, generalmente, el de su preparación, ni el que sean comunmente metaestables, sino el que su propia naturaleza no-cristalina presenta: su caracterización estructural. Efectivamente, una de las herramientas principales en el estudio de los materiales se basa en la difracción de rayos X, neutrones, electrones o incluso rayos γ ⁸. Pero este método requiere, para alcanzar sus máximas posibilidades, que la muestra sea cristalina o, si se prefiere, cuanto más cristalina es la muestra en estudio más información dan los métodos de difracción. Por su propia naturaleza, los vidrios y materiales amorfos en general carecen de esa característica, por lo que al aplicarles la técnica más común de difracción de rayos X, sólo se obtiene uno o, en el mejor de los casos, unos cuantos máximos de difracción que permiten obtener la función de distribución radial. De ésta es posible extraer información acerca de las distancias interatómicas más probables hasta los segundos o, a veces los terceros vecinos, pero poco más. Aunque la utilización de neutrones mejora algo la situación, la realidad es que la mejor información acerca de los materiales amorfos se obtiene a partir de las técnicas de RMN y, sobre todo de EXAFS - acrónimo del inglés *Extended X-ray Absorption Fine Structure*- y XANES - este procedente de *X-ray Absorption Near Edge Structure* - asociadas con alguna espectroscopía vibracional⁹.

La realidad del orden a corta distancia no está reducida a los aspectos estrictamente estructurales ni, como ya hemos dicho, los componentes de los vidrios tienen que ser siempre óxidos metálicos. Los propios metales dan lugar a interesantes vidrios¹⁰. Más aún, entre éstos abundan los denominados vidrios de espín, en los que la carencia de orden a larga distancia no la tienen los átomos de la estructura, sino los espines de algunos de ellos.

5. M.C. W. Weinberg, B.J. Zelinski, D.K. Uhlman y E.D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 90-96 (1990).

6. N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 363-376 (1990)

7. M.J. Torralvo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1978).

8. J.R. Schneider, P. Pattison y H.A. Graaf, *Nucl. Instr. Methods*, **166**, 1-19 (1979).

9. J. Wong, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **184**, 1773-1778 (1988).

K.J. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **63**, 85-90 (1986).

S. Prakabar, K.J. Rao, y C.N.R. Rao, *J. Mater Res.*, **6**, 529-601 (1991).

Los materiales amorfos encuentran hoy día multitud de aplicaciones, entre las que indudablemente destaca la utilización de la fibra óptica en el campo de las comunicaciones, tanto con fibras de sílice como de materiales no-silíceos, tipo ZrF_4 , que presentan una menor atenuación. También se utilizan las fibras, como ya indicábamos, en la preparación de materiales compuestos. Y, así mismo, crecen las aplicaciones de los materiales amorfos en, por ejemplo, semiconductores para reprografía en seco -caso del silicio amorfo hidrogenado-, o en memorias ópticas fotoestructivas. No obstante, una de las líneas de investigación más activas en este campo es la de mejorar las propiedades de los vidrios clásicos, en concreto su sólo moderada tenacidad, así como en incrementar su transparencia y coloración, - ésto suministrándole propiedades fotoconductoras-; se trata pues en primera instancia de desarrollar las propiedades que han hecho del vidrio uno de los compañeros inseparables del hombre en el desarrollo de la civilización. En la actualidad, la empresa de vidrio más importante del mundo, que es una empresa europea, fundada en 1884 por algunos de los más ilustres nombres de la óptica -O. Schott, E. Abbe y Carl y Roderich Zeiss -, ofrece en su catálogo ¡cerca de 500 tipos de vidrios diferentes!

Y, ¿los cuasi-cristales son también vidrios?

Pues no. La verdad es que los *cuasi-cristales* están más cerca de los cristales que de los amorfos. En alguna medida, podría incluso considerarse que los cuasi-cristales forman un grupo en el que cristales y amorfos estarían ambos incluidos. Esto no es estrictamente cierto, sin embargo. Los primeros cuasi-cristales fueron preparados por Daniel S. Shetchman en el instituto tecnológico de Haifa al enfriar rápidamente una aleación fundida de manganeso y aluminio, tal y como decíamos más arriba acerca de la preparación de amorfos. La diferencia en este caso radica en que obtener uno de éstos, los diagramas de difracción de esa aleación así enfriada, demostraban muy claramente la presencia de orden a larga distancia; pero no terminaba ahí la sorpresa, eso podría haber significado simplemente que se había obtenido un material cristalino. La sorpresa real tuvo lugar al observar Shechtman que el diagrama de difracción de rayos X tenía simetría de orden cinco, algo que estaba prohibido en los cristales, con una prohibición casi equivalente a un dogma de fe. El dogma tiene obviamente su fundamento, y en este caso procedía de la imposibilidad mil veces contrastada experimentalmente de cubrir un plano con polígonos de cinco lados- más rigurosamente con un **único tipo** de polígonos de simetría de orden cinco-. En el espacio tridimensional eso equivale a la imposibilidad de completar un volumen con dodecaedros -y sólo dodecaedros iguales- o con solo icosaedros iguales. Nada estaba escrito, como ya había notado Penrose, contra la posibilidad de usar más de un tipo de polígono o poliedro, que es lo que ocurre en los cuasi-cristales y en uno de los modelos cuasiperiódicos, como el del citado Penrose, que intenta explicarlos. Desde luego que no es éste el único modelo, pero su descripción detallada, nos llevaría lejos de nuestro presente propósito. Baste

10. A. Hernando, *Vidrios Metálicos*, Eudema, Madrid 1988.

con decir que en la actualidad este campo es uno de los más activos en el estudio del estado sólido, y que también se han encontrado importantes aplicaciones a los cuasi-cristales. De entre éstas cabe destacar su utilización como material de recubrimiento en sartenes, ya que poseen una tremenda resistencia a la abrasión. Esto se debe a su elevada dureza, doble que la del hierro de fundición y seis veces mayor que la del aluminio. En esto, pues, superan al *teflón*, del que hablábamos anteriormente ¹¹.

¡Sicut erat in principio!: Terminamos con superconductores; pero esta vez ¡de alta temperatura!; bueno, no tan alta.

Como veíamos anteriormente, los metales y sus aleaciones parecían tener un límite en las temperaturas críticas de transición a la fase superconductora, $\sim < 23$ K, aunque en principio nada hay en la teoría BCS, ni en las modificaciones posteriores, que tienen en cuenta el acoplo fuerte ¹², que específicamente excluya la posibilidad de temperaturas más altas. Decíamos parecía, y deberíamos decir parece, ya que siguen sin aparecer aleaciones con valores de T_c superiores a ese. De todas formas, aunque los metales son los elementos más abundantes del sistema periódico, la enorme variedad de compuestos químicos existente procede de la combinación de metales con no metales y de éstos entre sí. De ahí que la búsqueda de nuevos superconductores, y en otras ocasiones su descubrimiento casual, se han realizado, recientemente, fuera de las aleaciones.

Entre los primeros materiales que se suelen denominar superconductores "exóticos", los compuestos de intercalación del grafito alcanzan temperaturas del orden de 1 K, como en el caso de C_8K , mientras que algunas especies moleculares aceptoras como el tetracianoquinodimetano, TCNQ, combinadas con donores del tipo tetratíofulvaleno, TTF, alcanzan los nada espectaculares valores de $T_c \sim 10$ K, pero presentan un interés teórico indudable. En el lado molecular inorgánico, el politiacilo $(SN)_x$, es también superconductor a sólo 0.26 K (!).

Existe no obstante una familia de calcogenuros mixtos de los elementos de transición y las tierras raras, plomo o estaño, conocidos con el nombre de fases de Chevrel ¹³, aunque a veces se utiliza el más pomposo nombre de "superconductores de segunda generación". Estos materiales, de fórmula general $M_yMO_6X_8$ (M: Pb, Sn, Tierras Raras; X: S, Se, Te) poseen temperaturas críticas relativamente bajas, en torno a los 14 K, pero campos críticos muy altos, de hasta 50 Teslas, y se empiezan a obtener en forma de filamentos, lo que ha permitido obtener corrientes francamente interesantes a campos altos: 5×10^4 A cm^{-2} .

Entre metales y calcogenuros, los óxidos juegan un papel intermedio en lo que se refiere a factores tales como electronegatividad, extensión espacial de orbitales, tamaño, etc. y en ellos se han encontrado los materiales con temperaturas críticas más altas.

11. M.V. Jaric, *Introduction to quasi-crystals*, Academic Press, New York, 1988.

C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*, O.U.P. Oxford (1992).

12. M.A. Alario-Franco y J.L. Vicent, op. cit. pág. 82.

13. R. Chevrel, M. Sergent y J. Prigent: *J. Solid State Chem.* 3, 515 (1971).

Sin embargo, los primeros óxidos superconductores no presentaban más interés que la sempiterna evolución de las propiedades con la composición. Así se observaba en Ti_xO_y y en V_xO_y óxidos con carácter metálico y el metal en estado de oxidación entre (II) y (III), y que adoptan la estructura del cloruro sódico. Lo mismo pasaba en $SrTiO_{3-x}$ y en alguno de los bronce de wolframio, como Na_xWO_3 ; en todos ellos $T_c \sim 1 - 2 K$ y es además función de x . Estos últimos presentan la estructura perovskita, Figura 15.

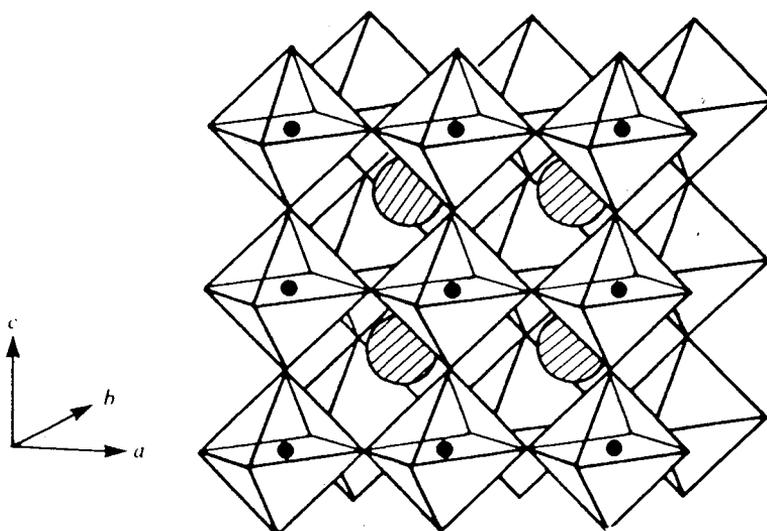


Fig. 15. Estructura cúbica idealizada de la perovskita (el mineral perovskita $CaTiO_3$ es, en realidad, ortorrómbico).

Estas dos estructuras, tipos NaCl y Perovskita, tienen la particularidad de presentar planos metal-oxígeno en los que el metal está rodeado de cuatro aniones- en realidad de seis, pero, como veremos a continuación, los planos "conductores" en los materiales más recientes presentan aquella característica. Un óxido más interesante, con la misma estructura (media) es el $Ba(Pb_xBi_{1-x})O_3$, solución sólida entre los términos extremos $BaBiO_3$ y $PbBiO_3$, en los que las propiedades vienen determinadas por la presencia de orden entre los iones $Bi(III)$ y $Bi(V)$, que cuando desordenados le confieren carácter metálico- equivalente a un ión medio " $Bi(IV)$ ". Como indicábamos anteriormente, Figura 8, para $x = 0.75$, se obtiene un máximo en T_c de $\sim 13 K$ ¹⁴.

14. A.W. Sleight, J.L. Gillson y P.E. Bierstedt, *Solid State Commun*, **17**, 27 (1975).

El único óxido superconductor que no presentando la estructura perovskita tiene un valor apreciable de T_c , también en torno a 13 K, es la espinela LiTi_2O_4 ¹⁵. Dada la gran cantidad de materiales que adoptan esta estructura, su descubrimiento permitió abrigar esperanzas - por lo que después se ha visto, vanas esperanzas -de encontrar otros óxidos de este tipo que pudieran ser superconductores más prácticos.

De tal manera que a mitad de los años setenta, la superconductividad, aparte las aplicaciones de las bobinas de niobio-titanio y del compuesto Nb_3Sn , se había convertido en casi una curiosidad de laboratorio. Se dice incluso, aunque es probable que ello sea apócrifo, que, el posteriormente Premio Nobel de Física de 1991, Pierre-Gilles de Gennes, autor de uno de los textos clásicos en el tema¹⁶, manifestó que "la superconductividad es un campo agotado" y ¡cambió de línea de investigación!, lo que, dicho sea de paso, no le resultó mal. No obstante, había bastantes grupos que mantenían la antorcha encendida trabajando en estannuros, del tipo $\text{SnM}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{12}$ ($M = \text{La-Gd, Yb, Ca, Sr, Th}$) y $\text{SnM}_4\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$ ($M = \text{Tb-Tm, Lu, Y, Sc}$)¹⁷, como se ve bastante complicados, en intercalados de los calcogenuros de tántalo¹⁸, en las fases de Chevrel¹⁹, en fermiones pesados, en las soluciones sólidas del BPB con algunos cationes magnéticos y no magnéticos²⁰, entre otros muchos ejemplos que recoge Chamberland²¹.

En 1986, George Bednorz y Karl-Alex Muller, de los laboratorios IBM de Zurich, enviaron a publicar a la revista *Zeitschrift für Physics* un artículo bastante modestamente titulado: "*Possible high T_c superconductors in the Ba-La-Cu-O system*", y éste constituye el quinto hito histórico en el desarrollo de los materiales superconductores y, al mismo tiempo, el inicio de una frenética carrera por parte de, literalmente, miles de científicos de todo el mundo para preparar materiales con temperaturas aún más altas que los para entonces enormes, para hoy modestos, 32 K, observados en un material que, aún no siendo puro, contenía una parte sustancial del óxido $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$, a partir de entonces denominado Balacuo, debido al título del citado trabajo.

Y, sin embargo, no menos de ocho grupos habían trabajado en el óxido La_2CuO_4 y en sus derivados por sustitución parcial del lantano por otros cationes, en particular alcalinotérreos²². De todos estos trabajos, el que inspiró a Bednorz y Muller fue el publicado por Michel, Er-Rakho y Raveau, de la Universidad de Caen, titulado "*The*

15. D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariassen y R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 777-784 (1973).

16. P.-G. de Gennes, *Superconductivity of metals and alloys*, Benjamin, New York, 1966.

17. M. Marezio en "La Ciencia del Estado Sólido"; Editores: M.A. Alario-Franco y M. Vallet Regí. Real Academia de Ciencias, Madrid, 1987.

18. F.R. Gamble, F.J. di Salvo, R.A. Klem y T.H. Gebale, *Science*, **168**, 568 (1970).

P.M. Williams, G.S. Parry y C.B. Scruby, *Philos Mag.* 29695 (1974).

J.L. Vicent, S.J. Hilarius y R.V. Coleman, *Phys. Rev. Letters*, **44**, 892 (1980).

19. R. Chevrel, *op. cit.*; véase también: O. Fischer y M.B. Maple (editores), *Superconductivity in ternary compounds*, dos volúmenes. Springer Verlag, New York, (1972).

20. F. García Alvarado, Tesina de Licenciatura, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, Madrid 1987. Véase también *Solid State Ionics* **32-33**, 1167-1171 (1987).

21. B.L. Chamberland en "*Chemistry of Superconductor Materials*". Editor, T.A. Vanderah, Noyes Publications, New Jersey, 1992.

22. B.L. Chamberland, *op. cit.* p. 64-74.

oxygen defect perovskite $BaLa_4Cu_5O_{13.4}$ "²³, en el que como ya hemos descrito en otro lugar²⁴, se ponían de manifiesto de manera gráfica las interesantes propiedades metálicas del Balacuo hasta unos 200 K, pero sin medidas a temperaturas inferiores.

El, por ahora, último descubrimiento histórico en el estudio de los superconductores es sin duda el de materiales con temperaturas críticas superiores a la de ebullición del nitrógeno líquido a la presión ordinaria, ~ 77 K. C.W. (Paul) Chu, de la Universidad de Huston, quizá inspirado por algunos trabajos de la Universidad de Pekín, e intentando introducir una cierta presión interna en la estructura del Balacuo sustituyó el lantano por ytrio, obteniendo, ¡otra mezcla de fases!, en la que uno de los componentes era superconductor con Tc del orden de 90 K. La importancia de los métodos de síntesis es manifiesta, ya que los dos descubrimientos mayores realizados en el campo de la superconductividad en los dos últimos años se realizaron en muestras bastante impuras, en realidad mezclas de fases. R.J.D. (Bob) Cava, de los Laboratorios Bell ATT en Murray Hill, New Jersey, consiguió preparar ese superconductor puro y demostró que su composición era próxima a $YBa_2Cu_3O_7$ y que tenía bastante que ver con la estructura perovskita²⁵. La determinación estructural de las posiciones atómicas fue realizada en varios laboratorios de manera simultánea e independiente; en particular, un estudio por difracción de neutrones efectuado, a diferentes temperaturas, en el Laboratorio de Cristalografía del CNRS, en Grenoble con un difractor del Instituto Laue-Langevin²⁶, demostró que se trataba de una superestructura triple del tipo estructural perovskita a lo largo del eje c de la estructura ortorrómbica, resultante del orden entre los cationes bario e ytrio y también de las posiciones oxígeno ocupadas y vacías. Figura 16.

A partir de ese momento, la superconductividad se denomina "de alta temperatura" y cualquier laboratorio con acceso a nitrógeno líquido, esto es, cualquier laboratorio digno de ese nombre, podía observar el mismo fenómeno que Holst 76 años antes y con un equipo mucho menos complejo.

En realidad, una pastilla del ahora denominado "123", esto es $YBa_2Cu_3O_7$, un imán y un frasco de Dewar son los únicos elementos necesarios para "presenciar el espectáculo". Figura 17.

Se puede hablar efectivamente de espectáculo, porque durante los meses, en realidad, durante los tres o cuatro años que siguieron al descubrimiento de Bednorz y Muller, casi en cada programa de televisión, en cada conferencia científica o divulgativa sobre el tema de superconductores, se presentaba una experiencia del tipo de las que a mediados del siglo XIX se denominaban de "*Física Recreativa*"... .

No obstante, la marcha normal de la investigación científica seguía su curso, independientemente de, casi diríamos a pesar de, la auténtica "mediatización", si se nos permite la expresión, ejercida por los medios de comunicación. Queremos decir que,

23. C. Michel, B. Raveau y M. N'Guyen, *Mat. Res. Bull.* **20**, 667-671 (1987).

24. M.A. Alario-Franco, *Revista Española de Física*, **1** (2), 18-25 (1987).

25. R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg, E.A. Rietman, *Phys. Rev. Letters* **58**, 408-410 (1987).

26. J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewatt, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, J.L. Soubeyrou, J.L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.*, 1301-1307 (1987).

debido al repentino interés de un determinado tema científico, se llegó a rondar el sensacionalismo: publicación de resultados sin el debido contraste en periódicos de información general, incluso en la portada del New York Times²⁷; ruedas de prensa de los responsables de los laboratorios de investigación más potentes, para presentar el último (!) dato, generalmente la temperatura crítica más alta... . La investigación científica seguía su curso decíamos, a pesar de todo eso, y en Octubre de 1987, la Academia de Ciencias de Suecia otorgó el Premio Nobel de Física a Bednorz y Muller, tan sólo 16 meses después de que envasen a publicar su trabajo. Un tiempo record; en realidad un orden de magnitud más rapido que lo que tardaron Bardeen, Copper y Schrieffer en conseguir el suyo, 17 años tras dar a conocer su modelo teórico. Claro que Bardeen ya tenía uno, por el descubrimiento del transistor... Sin embargo, también fueron dieciseis meses en el caso de Onnes.

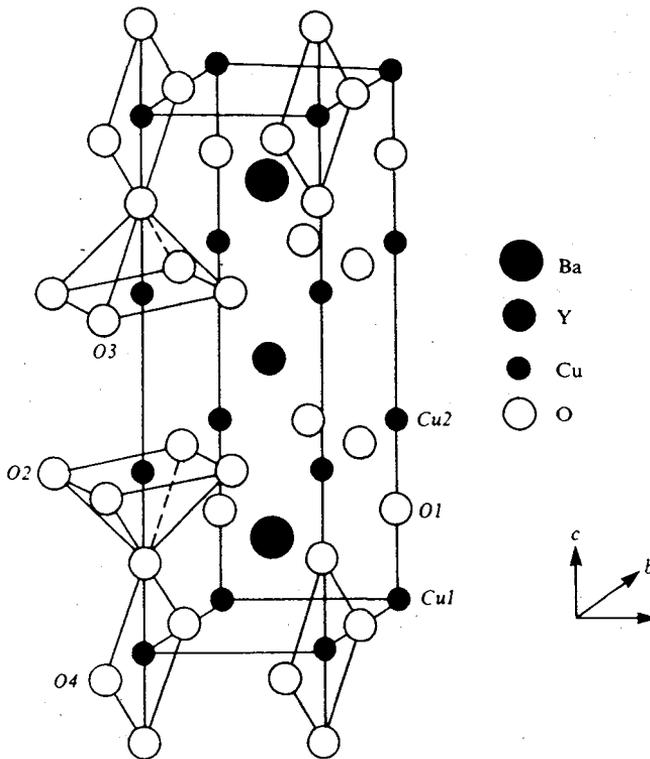


Fig. 16. Estructura del primer superconductor de alta temperatura $Ba_2YCu_3O_7$ ("123" ó "Ybacuo").

27. Esto realmente ocurrió con un modelo teórico, de Mac Carron *et. al.*

También en el lado positivo, cabe decir que ésto dio lugar al establecimiento de programas nacionales o supranacionales de investigación sobre superconductores con financiación suplementaria, incluso con capital mixto, parte público y parte procedente de empresas privadas²⁸

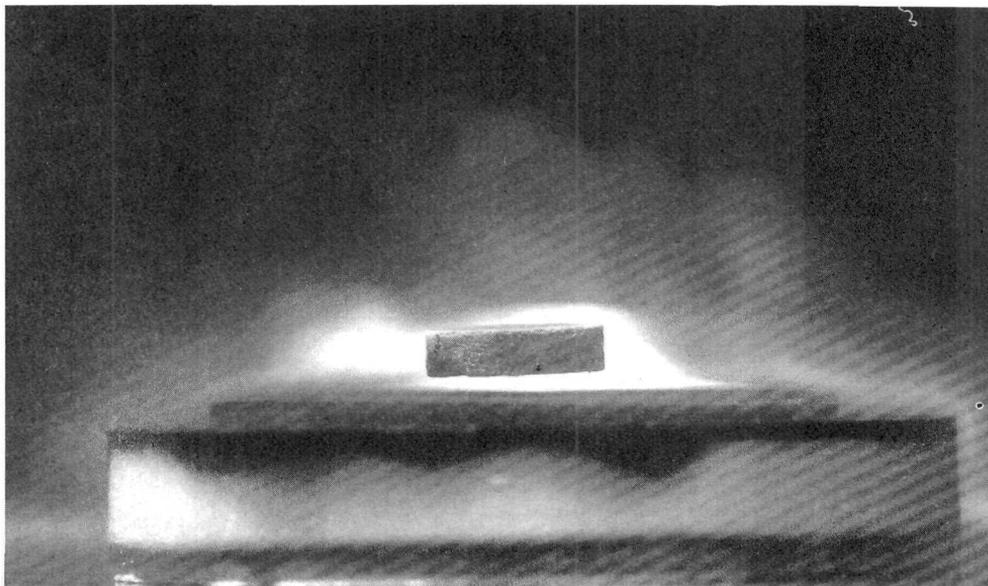


Fig. 17. Levitación magnética por encima de la temperatura de ebullición del N₂ líquido.

El trabajo de laboratorio iba dando lugar a nuevos materiales²⁹, por ejemplo SmBa₂Cu₃O_{7-δ} que resultó tener una temperatura de transición sensiblemente más alta que la del ybaco (96.5 K)³⁰, Figura 18.

Posteriormente se comprobó (¡una vez más!) que, el valor de T_c dependía de manera manifiesta, y compleja, del contenido en oxígeno, Figura 19, el cual, a su vez depende, aunque de manera no tan marcada, del catión tierra rara presente en la estructura.

-
28. Por ejemplo, en España el Programa Midas establecido entre la administración (Cicyt) y las empresas del sector eléctrico (Red Eléctrica y Unesa), *c.f. Superconductividad en España*: Editor Félix Yndurain. Madrid (1990). *Ibid* (1993), en prensa.
 29. F. García Alvarado, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, 1991.
F. García Alvarado, E. Morán., Vallet, J.M.G.Galbet, M.A. Alario-Franco, M.T. Pérez Frías, J.L. Vicent, S. Ferrer, E.G. Michel y M.C. Asensio, *Solid State Comm.* **53**, 507 (1987)
 30. M.A. Alario-Franco, E. Morán, R. Sáez Puche, F. García Alvarado, U. Amador, M. Barahona, F. Fernández, M.T. Pérez Frías y J.L. Vicent, *Mat. Res>Bull.*, **23**, 31 (1988).

Precisamente la variación de T_c con δ se convirtió en uno de los temas clave en el estudio de estos materiales³¹.

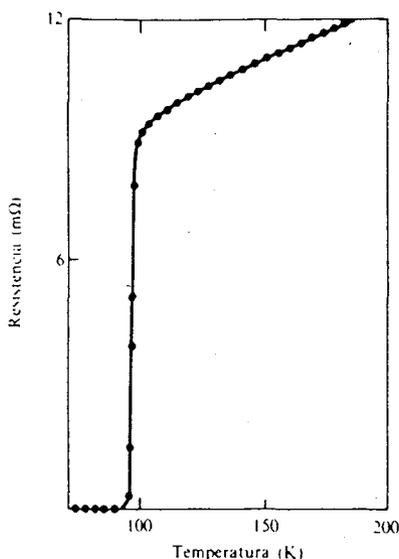
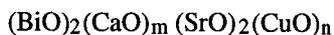


Fig. 18. Resistividad de $Ba_2SmCu_3O_7$ en función de la temperatura.
F. García Alvarado, *Tesis Doctoral*, 1991.

Con el fin de explicar la casi constancia de T_c en la región de composición en torno a $\delta = 0.4-0.6$, propusimos un modelo de defectos extensos basados en la estructura idealizada, Figura 20, correspondiente a la composición $Y_2Ba_4Cu_6O_{13-x}$, donde el símbolo x se refiere a las posiciones oxígeno sin ocupar que, en este caso, están ordenadas³².

Posteriormente, y siempre basándose en la sustitución de unos cationes por otros, pero manteniendo el cobre, ya que desde el punto de vista composicional, **todos los superconductores de alta temperatura crítica** obtenidos hasta ahora son **óxidos de cobre**, se han preparado nuevos superconductores. Así, al intentar sustituir el ytrio por bismuto³³, en lugar de obtenerse " $BiBa_2Cu_3O_7$ ", se obtuvo una mezcla de fases, que posteriormente ha conducido a la familia:



31. "Oxygen disorder effects in HTSC materials", J.L. Morán López & I.K. Schuller (Editores), Plenum, New York, 1990.
J.C. Phillips, "Physics of high T_c superconductors", Academic Press, Boston, (1989).
32. M.A. Alario-Franco, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, M. Marezio, MRS Symp. Proc. **99** (1987).
• C. Chaillout, M. Alario-Franco, J.J. Capponi, J. Chenavas, M. Marezio, Solid State Comm. **64**, 283 (1988).
33. C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost y B. Raveau, Z. Phys., **B68**, 421 (1987).
H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano, Japan, J. Appl. Phys., **27**, L209 (1988).

de la que se conocen por lo menos los miembros con

$m = n-1, n = 1,$	$T_c = 4-20 \text{ K}$
$n = 2$	$T_c = 80 \text{ K}$
$n = 3$	$T_c = 110 \text{ K}$

aunque hay que precisar que para alcanzar esas temperaturas, es necesario modificar los contenidos relativos de calcio y estroncio³⁴ e incluso añadir otros sustituyentes, en particular plomo o antimonio³⁵. También por el mismo camino, el intento de sustituir el bismuto por talio dio lugar a otra familia de óxidos superconductores, en el sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O₂, en los que se han alcanzado las temperaturas críticas más altas hasta ahora conseguidas³⁶.



y en la que, dependiendo de las condiciones de preparación:

$m = 1, n = 1$	$T_c = 0-20 \text{ K}$
$n = 2$	$65-85 \text{ K}$
$n = 3$	$100-110 \text{ K}$
$m = 2, n = 1$	$\sim < 4 \text{ K} (?)$
2	$95-108 \text{ K}$
3	$118-125 \text{ K}$

y es necesario, una vez más, modificar las proporciones relativas y añadir otros cationes para estabilizarlas.

La estructura de estas últimas fases, Figura 21, muestra de manera clara, las características esenciales de los superconductores de alta temperatura crítica y, en particular, que en todos ellos existen uno o más planos de iones cobre y oxígeno en los que aquél está rodeado de cuatro de estos y éstos de dos de aquél, características de la estructura perovskita, como ya apuntábamos anteriormente. En estos planos se produce esencialmente el fenómeno de conducción.

Los planos de conducción están unidos entre sí por otras porciones de la estructura, que en este caso son los planos Tl-O, pero que pueden ser multitud de otras cosas, desde planos Bi-O a cadenas Cu-O, desde planos Pb-O, hasta planos de iones carbonato, cobre y oxígeno, desde planos de octaedros [Nb-O₆] hasta planos de tetraedros [Ga-O₄], etc, que son los almacenes de carga que suministran los portadores de corriente. En relación con éstos, existe acuerdo en la bibliografía sobre que se trata de huecos positivos, lo que supone una novedad en relación con los superconductores "clásicos"

34. J.L. Vicent y M.A. Alario-Franco, *op. cit.*, pág. 204.

F.García Alvarado, E. Morán y M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* (1992).

35. M.A. Señaris, F.G. Alvarado, E. Morán, M.A. Alario-Franco, M.A. González, J.L. Vicent y J. Ibáñez, *Mat. Res. Bull.* **25**, 223 (1990).

36. Z.Z. Sheng y A. Hermann, *Nature*, **332**, 138 (1988).

donde los portadores son electrones. En lo que ha habido un amplio debate es en si éstos estaban localizados en los iones cobre u oxígeno de los planos de conducción, lo que formalmente correspondería a las especies Cu(III) y O(-I), especies ambas poco o nada

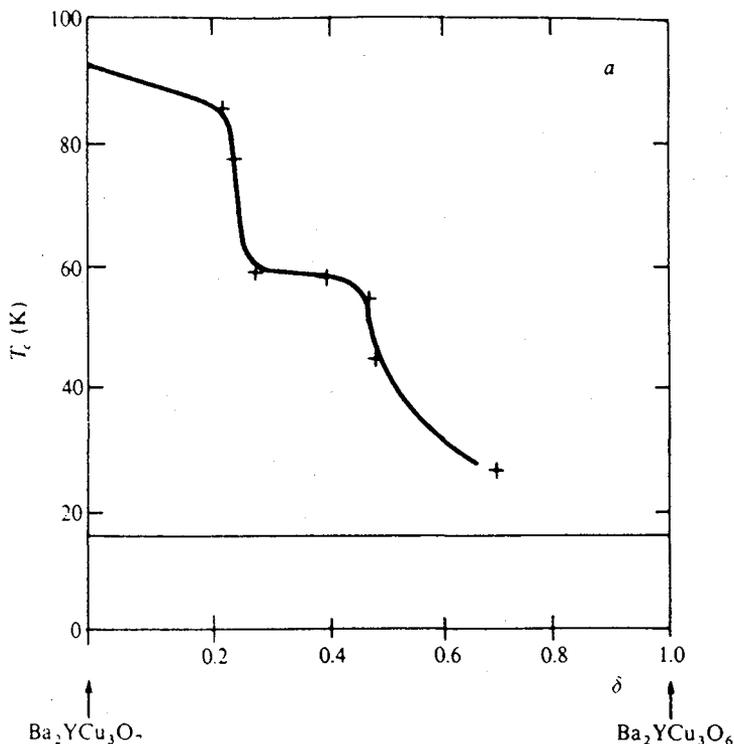


Fig. 19. Variación de la Temperatura crítica del Ybaco con el contenido en oxígeno. (R.J.D. Cava *et al.*, 1987).

frecuentes en la descriptiva inorgánica habitual³⁷. La discusión, algo bizantina desde el momento en que se trata de sólidos que en el estado normal son metálicos, lo que implica electrones colectivos, parece resuelta aceptando que se trata de estados próximos al nivel de Fermi en bandas que tienen esencialmente carácter aniónico.

Se observa además que al aumentar el número de planos talio-oxígeno aumenta T_c , pero este aumento es aún más marcado cuando lo que crece es el número de planos cobre-oxígeno, lo que ya se observaba en la familia del ybaco. Por este camino se intentó aumentar T_c , pero aunque se ha conseguido preparar nuevos miembros de la

37. Esto es especialmente cierto en el caso del oxígeno, cuyo estado de oxidación habitual es, invariablemente, O(-II); véase por ejemplo F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, Londres, 5ª edición, 1989.

familia del ybaco³⁸, y sobre todo de la del talio, con valores de n que llegan a 7, aunque no como fases puras sino como intercrecimientos, T_c disminuye marcadamente y volvemos a tener una dependencia funcional de la temperatura crítica con la composición en la que se alcanza un máximo, $T_c = 125$ K, para $n = 3$; ¿ por que ?...

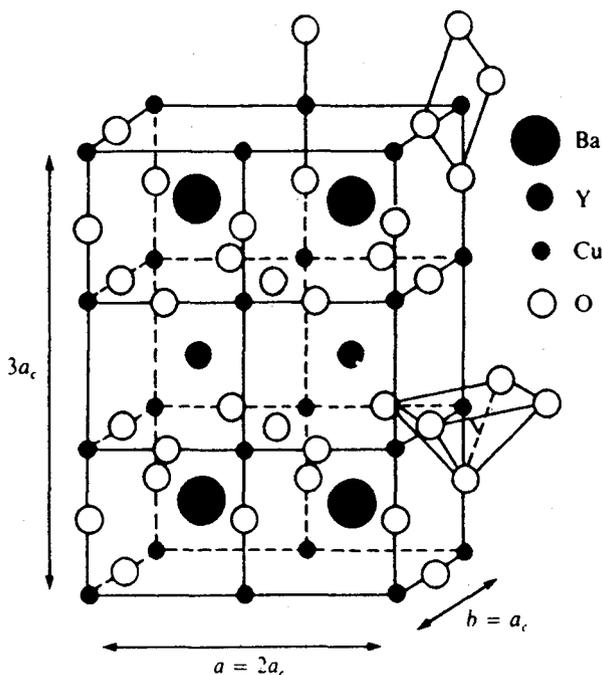


Fig. 20. Estructura del superconductor $Ba_4Y_2Cu_6O_{13}$, con $T_c \approx 60$ K. (M.A. Alario-Franco *et al.*, 1987).

De este modo, aunque se han preparado más de cien materiales superconductores distintos en los últimos cinco años (aunque si descartamos las simples sustituciones isomórficas se quedan en unos treinta y cinco)³⁹, la temperatura crítica está estancada desde el descubrimiento de Sheng y Herman de los superconductores de talio en 1988; recientemente, Edwards *et al.*⁴⁰ tras un complejo y largo esfuerzo en el procesado de las muestras han alcanzado la temperatura de 127 K, actual marca en este terreno.

Con todo, los celebérrimos superconductores de alta temperatura, no han hecho mas que entreabrir la caja de los inventos, ya que por su propia naturaleza cerámica, su utilización como conductores de corriente plantea problemas considerables. Las

38. M.A. Señarís, A.M. Chippindale, A. Várez, E. Morán, M.A. Alario-Franco, *Physica C*, **172**, 477 (1991).

39. R.J.D. Cava, *Nature*, **362**, 204 (1993).

40. P.P. Edwards, Comunicación personal, en prensa en *J. Solid State Chemistry* (1993).

fronteras de grano, difíciles de analizar, y mucho más aún de controlar, constituyen barreras importantes al paso de la corriente; por ello, las corrientes críticas conseguidas en los polvos microcristalinos -también llamados policristalinos- rara vez superan los 10.000 A cm². Una vez más el procesado y la microestructura son dos aspectos fundamentales.

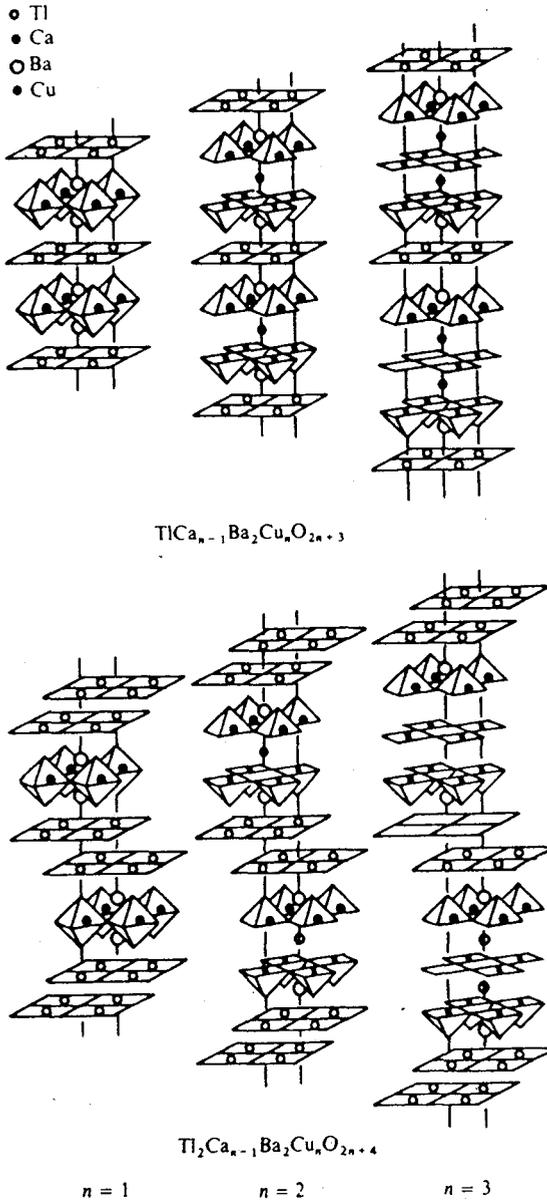


Fig. 21. Estructura de los "superconductores de talio".

Más aún, el crecimiento de cristales -otra de las asignaturas obligadas en el estudio de los materiales (por lo demás arte y ciencia a la vez⁴¹, esto es, algo muy complicado)- en estos óxidos "multinarios" plantea un sinnfín de problemas incluso para obtener cristales a la escala de laboratorio, por lo que no es fácil prever la fabricación próxima de cables monocristalinos. El entubamiento en cilindros de plata ha permitido, no obstante obviar en alguna medida el problema, pero el futuro está probablemente en las películas delgadas donde se han alcanzado ya corrientes críticas dos ordenes de magnitud mayores que en los materiales policristalinos.

Superconductores Electrónicos

Tras un periodo de intensísima actividad en el estudio de Ybaco, Balacuo y los compuestos de cobre con talio o bismuto, un equipo de investigación de la Universidad de Tokio⁴² encontró una nueva familia de superconductores que a su peculiar estructura asocian una no menos peculiar conductividad.

Se trata, en efecto, de los primeros superconductores basados en óxidos metálicos que presentan superconductividad por medio de portadores negativos, aunque, como veremos más adelante, el signo de dichos portadores no está aún suficientemente bien establecido.

La fórmula general de dichos óxidos puede escribirse como:



donde TR es un ión de las tierras raras, en concreto Pr, Nd o Gd y M es un metal tetravalente como Ce o Th.

De hecho, la primera composición que se obtuvo para estos nuevos superconductores, $Nd_{2-x}CexCuO_4$, recuerda claramente a la del Balacuo, $La_{2-x}Ba_xCuO_4$; existen, sin embargo, como luego veremos, importantes diferencias estructurales y de comportamiento entre ambas.

El primer indicio acerca de la introducción de cerio en este tipo de materiales, tuvo lugar a través de un óxido sensiblemente más complejo en el sistema Nd-Ce-Sr-Cu-O, estudiado por Akimitsu *et al*⁴³ quienes encontraron un material superconductor con T_C próximo a los 20 K.

De hecho, Tokura y sus colaboradores estaban trabajando en las propiedades eléctricas de algunos cupratos simples, como $CaCuO_2$, Sr_2CuO_3 y Nd_2CuO_4 , habiendo observado que la introducción de Cerio en este último aumentaba su conductividad,

41. D. Elwell y H.J. Scheel, *Crystal growth from high temperature solutions*, Academic Press, New York, 1975.

R.A. Laudise, *The growth of single crystals*, Prentice Hall, New York, 1970.

42. T. Tokura, H. Takagi y S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).

43. J. Akimitsu *et al*, *Jap. J. Appl. Physics*, **27** (10), L1859 (1989).

por lo que el cerio parecía actuar como un donador de electrones, y la solución sólida $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, un conductor tipo n-, electrónico.

Posteriormente, un estudiante de ese mismo laboratorio, H.Matsubara, congeló al aire y rápidamente una muestra del sistema Nd-Ce-Cu-O, desde 900 C a la temperatura ambiente y dicha muestra resultó ser superconductor con una T_C de unos 10 K. Esto suponía un claro indicio de que el proceso de reducción - que es a lo que equivale el congelar rápidamente una muestra en una atmósfera " pobre en oxígeno" como es el aire-fomentaba las propiedades superconductoras. Y así, las muestras del tipo $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, con $x = 0.15$, reducidas a 1.000 C en una atmósfera de Ar/O₂, con una $P_{O_2} < \sim 10^{-3}$ atm son superconductoras, comenzando la transición a unos 24 K y presentan un coeficiente Hall negativo,

$$R_H = -6.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1} \quad \text{a } 300 \text{ K}$$

$$-2.3 \cdot 10^{-3} \quad \text{"} \quad \text{a } 800 \text{ C}$$

Por lo que a la composición se refiere, cabe señalar que, por debajo de un 7% de contenido en cerio ($x = 0.14$), los materiales obtenidos son semiconductores. A partir de ahí aparece la superconductividad y el efecto Meissner aumenta al crecer el contenido en cerio hasta un 7.5%, sin modificación de T_C , lo que sugiere la coexistencia en las muestras de regiones superconductoras y no superconductoras. A partir de $x = 0.15$, el efecto Meissner disminuye y, para un 9% de sustitución del neodimio por cerio la solución sólida deja de ser superconductor. Por su parte, el límite de solubilidad aparece ligeramente después, para $x = 0.15$.

Los superconductores tipo Balacuo poseen la estructura tetragonal T, del tipo K_2NiF_4 , en la que el cobre está rodeado de seis oxígenos que forman un octaedro irregular, mientras que el elemento tierra rara posee índice de coordinación 9, Figura 22a. Los superconductores electrónicos, por su parte, adoptan una estructura muy parecida, denominada T', característica del Nd_2CuO_4 y los análogos óxidos mixtos de Pr, Sm y Gd, con cobre en dicha estructura, Figura 22b; dos de los oxígenos cambian de posición con respecto a la anterior, pasando de los vértices axiales del octaedro, en el interior de la celda unidad, a las caras de la misma, por lo que el cobre posee coordinación plano cuadrada [Cu-O₄] y el elemento más voluminoso presenta índice de coordinación 8, con un entorno cúbico análogo al observado en el tipo estructural fluorita CaF_2 .

Por otra parte, los superconductores descubiertos por *Akimitsu et al* $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_yCuO_{4-z}$, presentan, en el margen de composición en el que son superconductores, una estructura intermedia, denominada T*, Figura 22c, también tetragonal y en la que únicamente un átomo de oxígeno cambia de sitio con relación a la estructura T, por lo que el cobre presenta la geometría de una pirámide de base cuadrada [Cu-O₅], característica de los demás superconductores de alta temperatura, como hemos visto anteriormente. Los iones alcalino-térreo y tierra rara, por su parte, poseen índices de coordinación de 8 y 9. Las tres estructuras son pues muy próximas. El sistema $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_yCuO_4$ presenta inicialmente la estructura T' y al crecer y hasta 0.1, para $x = 0.1$, aumenta mucho su resistencia; sin embargo, cuando la concentración

de estroncio supera a la de cerio, se produce una transición de fase a la T^* , y aparece la superconductividad por medio de huecos. Esto parece sugerir que, en la fase T' , los huecos electrónicos no son estables, aunque sí lo son los electrones que dan lugar a la superconductividad, mientras que en la T^* ocurriría al revés y se obtienen en ella superconductores por medio de huecos.

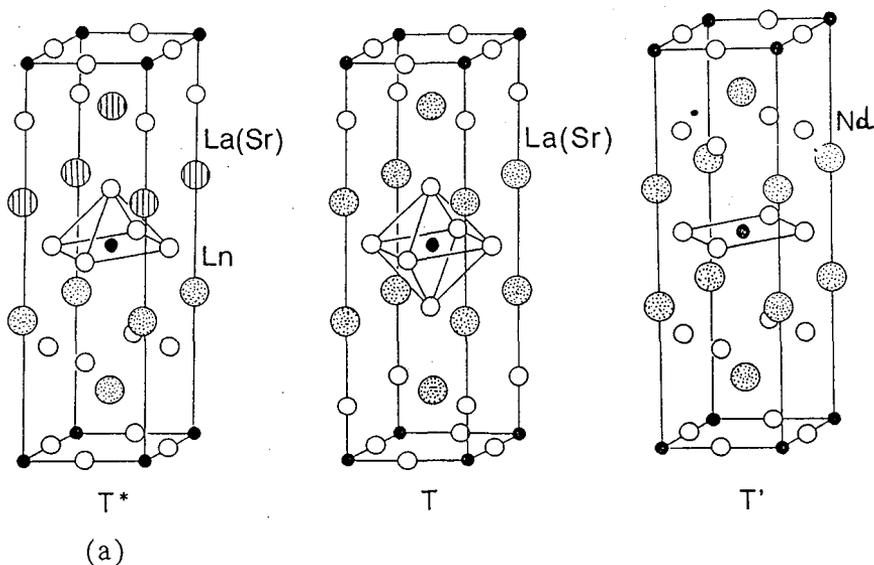


Fig. 22. Estructura de las fases T , T' y T^* basadas en el tipo estructural K_2NiF_4 .

Los datos del efecto Hall y el poder termoeléctrico de estos materiales, parecen demostrar que los superconductores que poseen la estructura T' presentan superconductividad por medio de portadores negativos; sin embargo, un estudio realizado por medio de espectroscopía de pérdida de energía de electrones, parece indicar la ausencia de iones Cu^+ en las muestras dopadas con cerio, esto es en las soluciones sólidas del tipo $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. Más aún, de acuerdo con estos autores, el número de huecos presentes en los niveles $2p$ del oxígeno próximos al nivel de Fermi en el Nd_2CuO_4 puro, aumenta al dopar con cerio, por lo que dichos autores cuestionan la existencia de portadores electrónicos en este tipo de superconductores T' . Resultados esencialmente similares se obtienen por medio de espectroscopía de fotoelectrones.

Por el contrario, un estudio de Tranquada *et al.*⁴⁴ por medio de espectroscopía de absorción de rayos X indica que el máximo de absorción debido al ión Cu^+ aumenta y el correspondiente al Cu^{2+} disminuye al aumentar el contenido en cerio, lo que

44. J.M. Tranquada *et al.*, *Nature*, **337**, 720 (1989).

indicaría que el proceso de dopado trata de electrones y no de huecos... ("histoire a suivre...").

En el momento actual parecería pues que hay algo más de evidencia en torno a la presencia de electrones en los superconductores de tipo T' y de huecos en los de tipo T y T*, así como en Ybaco y en los superconductores de bismuto y de talio.

Más aún, si ese es el caso, en lo que se refiere a las fases T y T', esto es $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ y $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, existe una interesante "cuasi-metría" en las propiedades superconductoras que, en un caso con huecos y en otro con electrones, son óptimas para $x = 0.15$, Figura 23.

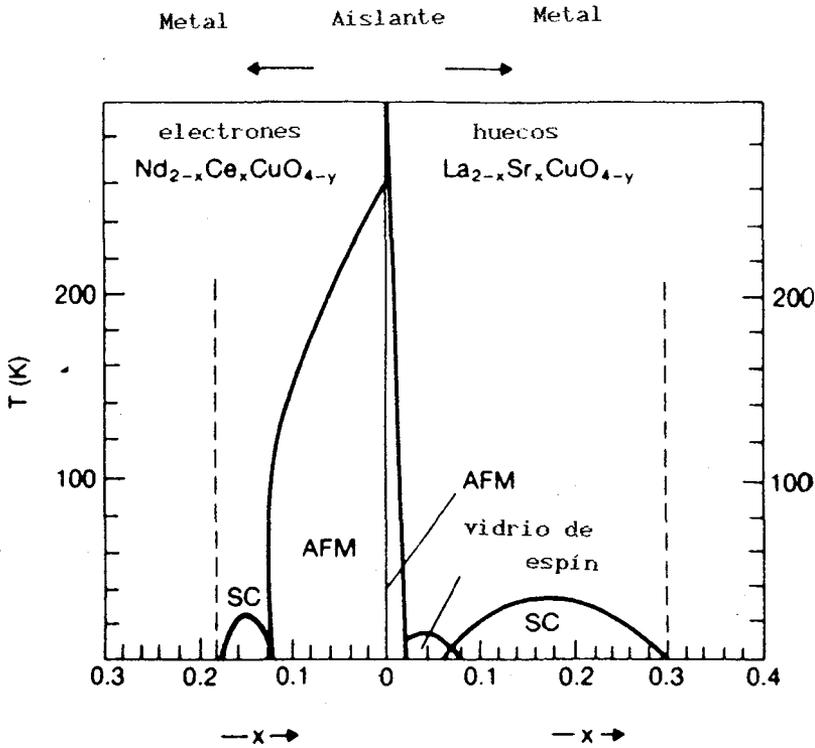


Fig. 23. Diagramas de fases de los superconductores por electrones a) y huecos b).

Ello supondría, en principio, que el número de partículas es el mismo en ambos casos aunque los portadores sean de signo opuesto. Sin embargo, hasta ahora los superconductores electrónicos no tienen más valor que el conceptual (¡que no es pequeño!), pero no resuelven el problema de encontrar materiales superconductores con altas temperaturas críticas, elevadas corrientes críticas o campos críticos muy grandes y menos aún con todas esas propiedades simultáneamente.

Una cuestión con importancia:

La cuestión de si la composición con $x = 0.15$ es simplemente la óptima dentro de una solución sólida verdadera, o se trata de una única fase, como se dice en termodinámica una fase lineal --"line phase"--, superconductor, que tendría una composición fija: $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, no es ni mucho menos trivial, con lo que la respuesta tampoco puede serlo. En el primer caso, la variación observada en T_c con x , es lógica, aunque no sean evidentes las razones de dicho comportamiento: el incremento en T_c se debería al del número de huecos que, a su vez, sería función de x . En el segundo, la variación de T_c sería debida a que, para valores de $x \neq 0.15$, es imposible preparar la fase lineal pura y las zonas del cristal que la presentasen, que serían obviamente tanto más numerosas/grandes cuanto más cerca de la composición definida, estarían rodeadas de zonas no superconductoras⁴⁵, lo que haría bajar T_c para el conjunto del cristal. Dado que en general existen pocas diferencias estructurales entre las fases superconductoras y no superconductoras de un mismo sistema, la diferenciación entre los dos modelos está lejos de ser sencilla.

Consideremos el caso de la solución sólida $\text{K}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$ ⁴⁶, donde para $x \sim 0.22$ $T_c \sim 20$ K, con lo que, si efectivamente hay una única fase lineal - que sería independiente de que el lantano sea sustituido por Ba, Sr, K, o incluso de la presencia de un exceso de oxígeno⁴⁷ no estamos en la composición óptima. Recientemente, hemos observado por microscopía electrónica de muy alta resolución⁴⁸ una estructura modulada incommensurable, cuyo periodo varía con la composición, y que está asociada con el orden estructural existente entre lantano y potasio. La Figuras 24 a, b y c, muestran, respectivamente, una micrografía de La_2CuO_4 , la imagen calculada y una proyección de la estructura, todas ellas a lo largo del eje [010] / [100].

Puede observarse claramente la posibilidad de distinguir en la micrografía columnas atómicas constituidas por los átomos de lantano y de cobre a lo largo del eje de proyección. En la Figura 25, se presenta una micrografía, a lo largo también de la proyección [010], de un cristal de la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$, para un valor nominal de $x = 0.22$. Se observa la existencia de un cierto desorden entre los iones lantano y potasio⁴⁹, que podría corresponder a regiones superconductoras rodeadas de otras no superconductoras y, de ahí, a un valor relativamente bajo de la temperatura crítica, $T_c \sim 20$ K. Se trata de la primera evidencia experimental de este tipo, y permite

45. J.C. Phillips, *Solid State Comm.*, **84**, 187-89 (1992).

46. M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C.C. Torardi, T.R. Askew, R.B. Flippen, A.W. Sleight, Y.J. Lin, y S.J. Pon, *Science*, **240**, 495 (1988).

H. Shibusawa, K. Kinoshita y T. Yamada, *Physica C*, **170**, 411 (1990).

S. Stoll, *Ph. D. Thesis*, Universidad de California en Berkeley, 1993.

S. Stoll, A.M. Stacy y C. Torardi: *M.R.S. Spring meeting*, San Francisco, 1992. Para publicar (1993).

47. C. Chaillout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehman, M. Marezio, B. Morosin y J.E. Schirber, *Physica C*, **158**, 183 (1989).

48. M.A. Señarís, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, 1992.

M.A. Señarís Rodríguez, M.A. Alario-Franco, S.L. Stoll y A.M. Stacy, *Solid State Ionics*, en prensa (1993).

49. M.A. Señarís Rodríguez y M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* (Sir John M. Thomas' Festschrift), en prensa (1993).

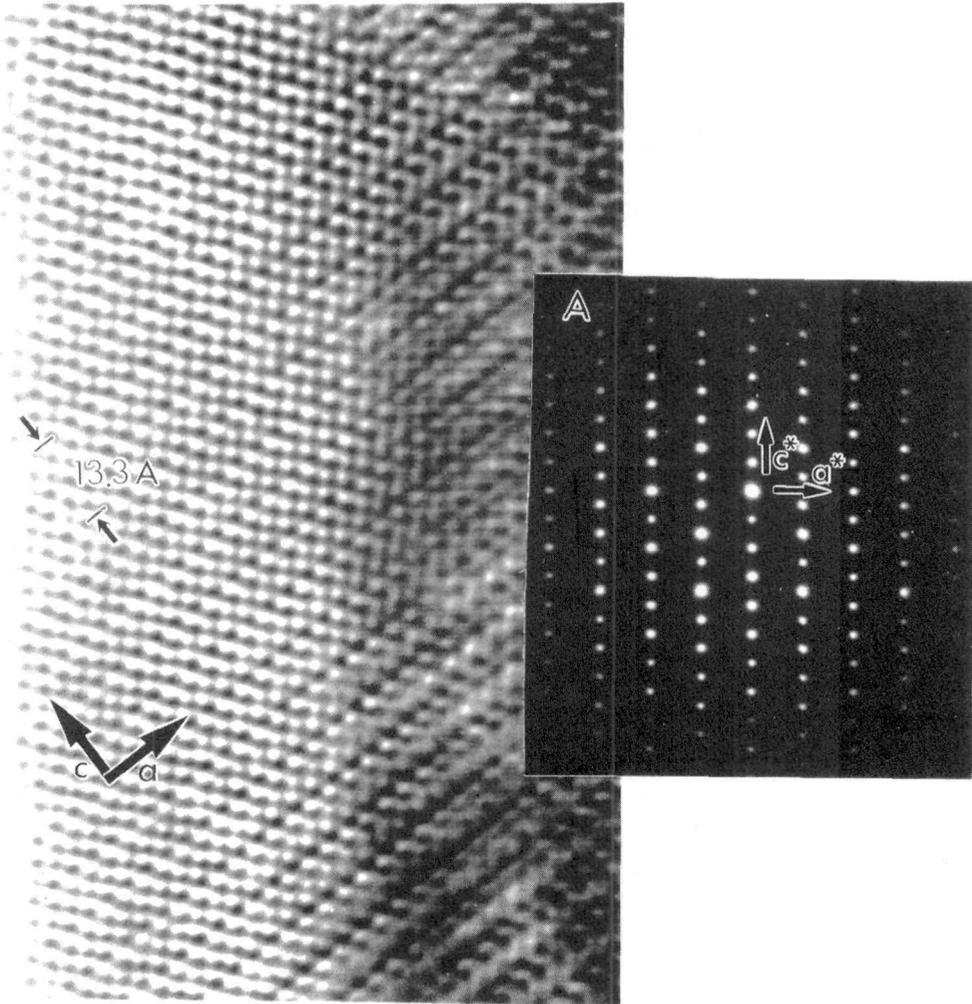


Fig. 24a).- Micrografía electrónica de alta resolución de La_2CuO_4 (eje de zona $[010]$)

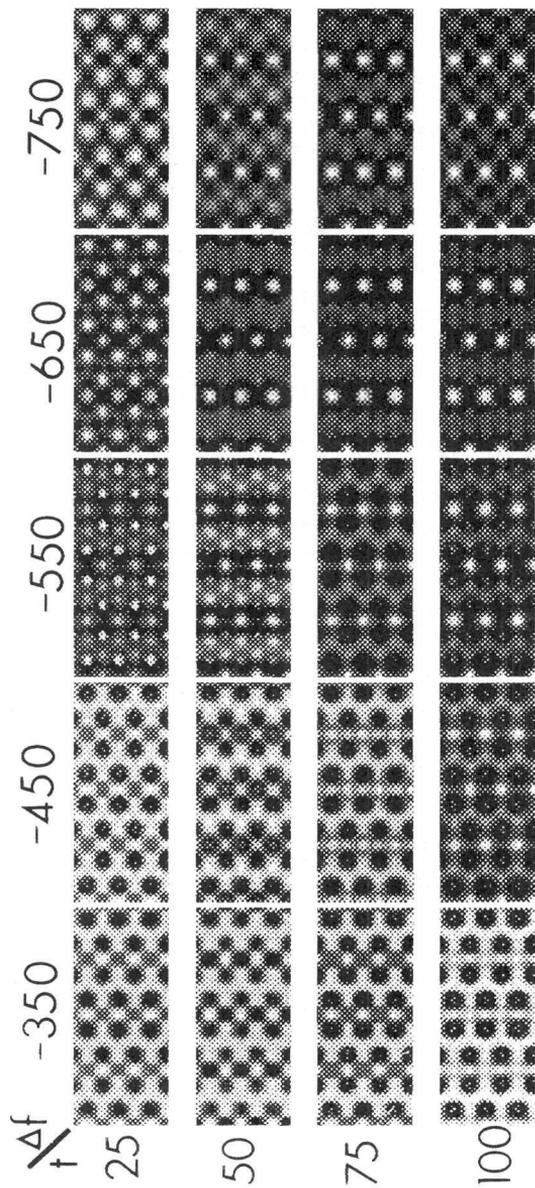


Fig. 24b).- Imagen simulada de la micrografía presentada en la Figura 24a), en función del defecto de foco (Δf) y el espesor (t). En Angstroms, (eje de zona $[010]$).

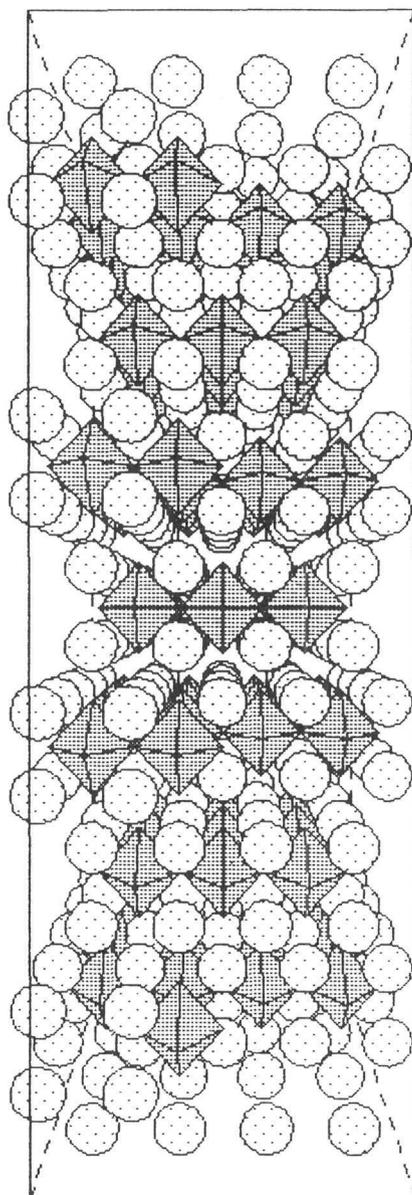


Fig. 24c. Modelo estructural de La₂CuO₄ (eje de zona [010])

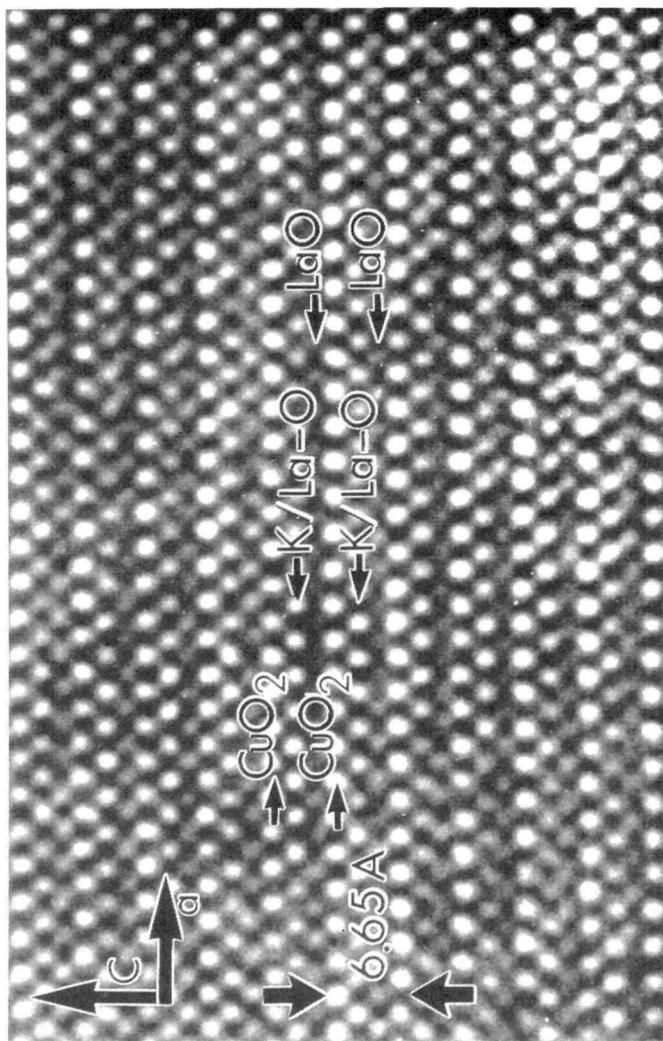


Fig. 25.- Estructura modulada incommensurable en $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$.
 (M. A. Señas Rodríguez, *Tesis Doctoral*, 1992)

esperar que por medio del estudio de la microestructura sea posible llegar a una explicación; es necesario, sin embargo, profundizar en este estudio antes de poder establecer un juicio definitivo sobre este interesante problema de la variación de las propiedades con la composición que, como repetidamente hemos visto, no se refiere únicamente a los materiales superconductores.

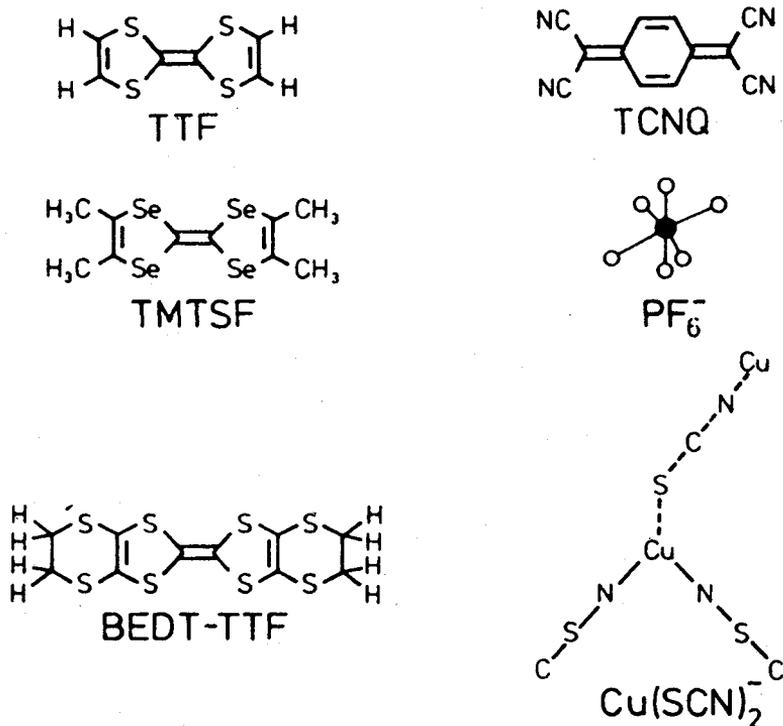


Fig. 26. Especies donoras y aceptoras características de los superconductores orgánicos.

Y ¿Qué hay de los superconductores "orgánicos"?

Pues la verdad es que hay bastante. El primer paso fue el descubrimiento de propiedades metálicas en un compuesto molecular de fórmula bastante complicada:

Tetratiofulvaleno-tetracianoquinodimetano, un complejo de transferencia de carga⁵⁰ en el que el empaquetamiento molecular permite un amplio solapamiento de los orbitales "HOMO" -acrónimo de *Highest Occupied Molecular Orbital*-.

50. D. Jerome "Organic Superconductors", A.K. Muller y G. Bednorz (editores): "Superconductivity: Earlier and Recent aspects". Springer Berlín, 1991.

El primer superconductor de este tipo fue una sal del tetrametilselenofulvaleno, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ con una desesperanzadora T_c de 0.9 K a 12 Kbar de presión mecánica. Sin embargo, la verdad es que este descubrimiento⁵¹ de una parte confirmaba una predicción de Little vieja de quince años⁵², y de otra abría un nuevo campo en el estudio de los materiales moleculares. Aparte del fullereno, del que ya nos hemos ocupado anteriormente, se han preparado bastantes compuestos orgánicos conductores que se pueden clasificar en tres grupos⁵³:

* Complejos de transferencia de carga, $D^{\gamma+}A^{\gamma-}$

** Sales orgánicas, $D_x^{+1}x^{-1}$

*** Complejos de los elementos de transición, $D\gamma^+M_x^{\gamma-}$

donde D indica una especie donora de carga, A una aceptora, X un anión y M un ión complejo, especialmente de níquel, paladio o platino.

La figura 26 recoge algunas de estas especies donoras y aceptoras.

El primer complejo de transferencia de carga superconductor a presión ambiente fue $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, con la todavía modesta T_c de ~ 1.3 K, suponiéndose que el efecto necesario de la presión en el hexafluorofosfato lo hace aquí un mejor empaquetamiento de los aniones perclorato.

En 1985, el descubrimiento de ciertas sales orgánicas del catión radical bis(etilenditiol) tetratiofulvaleno, abreviado comunmente como BEDT-TTF y más recientemente como ET, abría nuevas esperanzas. El primero de estos compuestos fue preparado por Parkin *et al* en los laboratorios IBM de Almaden, en California; se trataba de la sal $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$. Poco después subía la temperatura crítica hasta 8 K, con la especie β - $(\text{ET})_2\text{I}_3$, y posteriormente, con la sal k - $(\text{ET})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$, con nuestro "viejo conocido" el ión cobre de elemento central del sulfocianocomplejo, se alcanzaban los 9.8 K en 1988.

La temperatura más alta hasta ahora conseguida, 12.8 K, a 0.3 Bar se alcanzó con otra sal del radical ET, k - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, preparada por J. Williams *et al*, en el Laboratorio Nacional de Argonne, y el correspondiente compuesto bromado tiene la máxima T_c para este tipo de compuestos a presión ambiente, 11.6 K. El derivado yodado no es superconductor, lo que se atribuye a un cierto desorden de la especie inorgánica aniónica

O sea que, en los Superconductores de Alta Temperatura, no está todo resuelto.

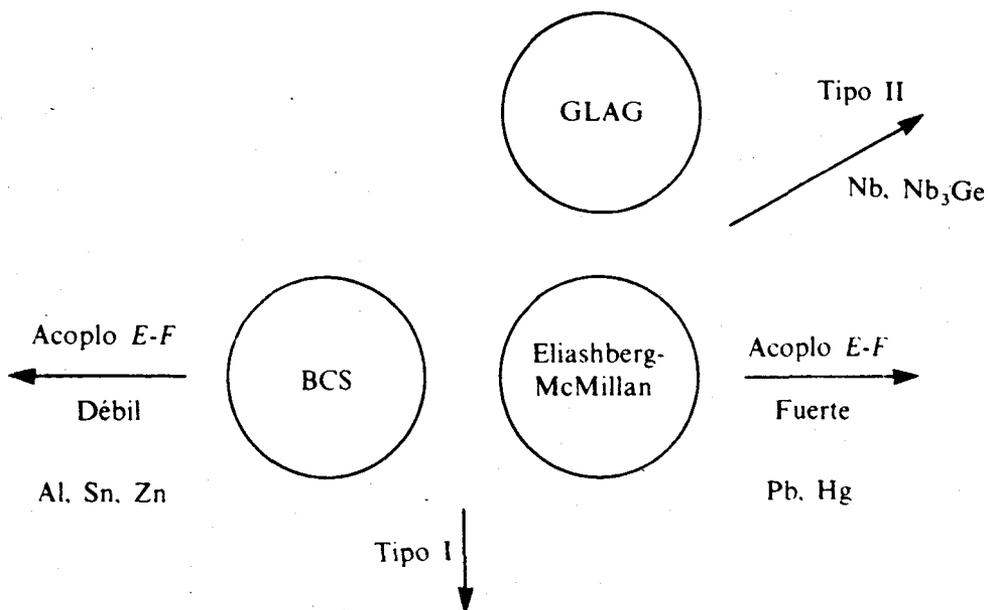
Ni mucho menos. Como cada descubrimiento científico importante, el de los materiales superconductores con temperaturas críticas superiores al punto de ebullición del nitrógeno líquido a la presión normal han dado lugar a más preguntas que respuestas.

51. K. Bechgar, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.H. Pedersen y N. Thorup, *Solid State Comm.* **33**, 1119 (1980).

D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault y K. Bechgard, *J. Phys. Letters, París*, **41**, L-95 (1980).

52. W.A. Little, *Phys. Rev.* **A134**, 1416 (1964).

53. D. Jerome *loc. cit.*



GLAG <> Ginsburg-Landau- Abrikosov-Gor'kov
 BCS <> Bardeen-Cooper-Schrieffer

Fig. 27. Esquema de las diferentes teorías sobre superconductividad.
 (M.A. Alario y J.L. Vicent, *Superconductividad*, Eudema, Madrid, 1991, pág. 93)

Si bien los superconductores "clásicos" se pueden describir de manera aceptable con la teoría BCS y las modificaciones posteriores que tienen en cuenta acoplamiento más fuerte,- teoría de Eliashberg-Mc Millan, etc.-⁵⁴, Figura 27. No se puede decir lo mismo de los SCATc, y ello por varias razones.

En primer lugar, desde el punto de vista composicional, los nuevos materiales superconductores son mucho más complejos con no menos de cuatro y a menudo seis o siete elementos químicos en su composición (por citar un ejemplo reciente: el último superconductor descubierto por el grupo de Raveau en Caen⁵⁵ tiene de composición $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_4Cu_2(CO_3)O_7$, y forma parte de una familia de fórmula general $[(SrO)(Tl_{0.5}Pb_{0.5}O)]Rs[(SrCuO_3)_2]_p[SrCO_3]$, donde RS indica que esa porción de la estructura es del tipo NaCl - *rock salt* - y p que esa otra está relacionada con la perovskita). A estas alturas, sin embargo, no debemos dejarnos engañar: eso no es mas que un Ybaco disfraizado de carbonato. Pero es que hay más, hace unos días- el 10/III/93- se ha descrito la existencia de otros "disfraces" del ybaco, con boratos, sulfatos, germanatos, niobatos... . El filón de la fase 123, el primer superconductor de temperatura crítica superior al punto de ebulición del nitrógeno líquido, comienza a agotarse. ¿Qué se podrá hacer?: Imaginación, mucha imaginación. No siempre vamos a tener "serendipia"...

Pero, recojamos el hilo: como sugiere también claramente esa fórmula y ha podido observarse en algunas de las figuras previas, las estructuras son también muy complejas. No quiere esto decir que la estructura A-15 de los compuestos de Matthias⁵⁶ sea simple, o que lo sean los calcogenuros ternarios de molibdeno y tierras raras conocidos como fases de Chevrel⁵⁷. La principal diferencia está probablemente en la dimensionalidad de la estructura, que es esencialmente volúmica en el caso de la inmensa mayoría de los superconductores clásicos- hay alguna excepción, meremente testimonial, como los compuestos interlaminares del grafito, algunos de los cuales son, como ya hemos dicho superconductores- ; hay otras, sin embargo, que distan de tener poca importancia como algunos sulfuros laminares de los elementos de transición y los compuestos de intercalación de alcalinos que de ellos derivan . Los "cupratos" son, por el contrario casi exclusivamente bidimensionales. Queremos decir que su característica esencial es, como ya dijimos, el plano Cu-O, y el acoplamiento entre ellos a lo largo del eje c de la estructura es más débil. Obviamente, que el que sea más debil no quiere decir que no sea importante, incluso críticamente importante; efectivamente, hay un número óptimo de planos Cu-O sucesivos para el que Tc es máxima. Más aún, experimentos en películas delgadas alternadas de $YBa_2Cu_3O_7$ y de $PrBa_2Cu_3O_7$ ⁵⁸ de espesores variables indican que si bien el Y-123 es superconductor hasta cuando sólo está presente una celda unidad entre capas de Pr-123, el valor de Tc va disminuyendo con el espesor de la capa, lo

54. M.A. Alario y J.L. Vicent, *op. cit.*, pág. 84 *et seq.*

55. Comunicación personal de Bernard Raveau. Véase M. Hervieu *et al*, *Physica C*, **205**, (1993), en prensa.

56. J.L. Hodeau, Thèse d'Etat, Grenoble 1984, y referencias incluídas en ella.

57. O. Fischer, A. Treyvaud, A. Chevrel y M. Sergent, *Solid State Comm.* **17**, 721 (1975).

58. O. Fischer, Proc. E-MRS Fall Meeting 1992. *Symposium on HTSC*, Estrasburgo, Octubre 1992; en prensa.

que indica que el acoplamiento a lo largo de *c* es importante. Pero donde tiene lugar la conductividad es esencialmente en el plano *ab* de la estructura. De hecho, incluso en el estado normal, que para muchos teóricos encierra la explicación de todo el problema, es notoria la bidimensionalidad, sobre todo en la anisotropía de las propiedades eléctricas. Así, en el plano *ab*, la resistividad es de tipo metálico y disminuye de manera prácticamente lineal con la temperatura ambiente hasta alcanzar T_c , para valores de ésta muy bajos, como en el caso de la fase de Bismuto BiSrCuO donde $T_c \sim 10K$ ⁵⁹. Más aún, la función $\rho_{ab} = \rho(T)$ es prácticamente paralela para todos los cupratos, lo que indica que el mecanismo es el mismo para todos ellos; también el que la linealidad se mantenga hasta temperaturas más bajas excluye un mecanismo fonónico como origen de la resistencia en el estado metálico en ese plano Cu-O⁶⁰. Por su parte, la resistividad paralela al eje *c* es mucho mayor: entre diez y cuarenta veces la observada en el plano *ab*.

Aunque prácticamente todas las magnitudes típicas superconductoras son diferentes en los superconductores de alta temperatura con respecto a los clásicos, es obviamente la temperatura crítica, y los muy elevados campos críticos, los que más llaman la atención. En particular, las temperaturas críticas tan altas implican un acoplamiento portador-portador muy fuerte, porque desde luego se trata de pares, pero, de acuerdo con los datos de efecto Hall, portadores positivos en todos los casos -menos, quizá, en los derivados de la estructura tipo Nd₂CuO₄- *vide supra*.

¿Cuál es pues el mediador o intermediario en el par?. ¿Se trata simplemente de fonones, como en el aluminio o en Nb₃Sn?. La respuesta jocosa es que hay tantas teorías como teóricos; más aún, si pensásemos que la teoría adecuada iba a tardar en llegar tanto como en el caso de los superconductores clásicos, no debemos hacernos muchas ilusiones de verla: nada menos que cincuenta y seis años..., ¡nos ponemos en el 2040!.

Las teorías más destacadas pueden clasificarse en tres grandes grupos, según sean modificaciones del modelo BCS en cuanto al modo de vibración, modificaciones del modelo BCS con acoplamiento no vibracional y modelos totalmente diferentes del BCS.

En las primeras, BCS, se supone que la vibración la efectúan los iones oxígeno, más ligeros y polarizables, más "blandos" de acuerdo con la terminología afecta a los químicos, que los iones cobre -que son cationes y por lo tanto más "duros"-. Sin embargo, para que esta interacción permita tan elevados valores de T_c hacen falta además ciertas peculiaridades en la distribución de la densidad de estados próximas al nivel de Fermi-singularidades de van Hove - (l'Abè, Bok, Friedel).

En los modelos no BCS se trata a veces de bipolarones -Chakraverty-, dos portadores unidos por una distorsión reticular.

Por su parte, los restantes modelos recurren, en ausencia de vibraciones reticulares, a interacciones magnéticas o electrónicas.

59. F. García Alvarado, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, 1991.

F. García Alvarado, E. Morán, M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.* **98**, 245 (1992).

60. F.J. Adrian y D.O. Cowan, *C&EN*, **XII**, 24 (1992).

Es un hecho bien conocido que las temperaturas de las transiciones de fase magnéticas son a menudo elevadas en los óxidos. Más aún, tanto La_2CuO_4 como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ son, cuando puros, esto es sin dopar, aislantes antiferromagnéticos con temperaturas de Neel bastante altas 240 y 420 K respectivamente; al doparlos, T_N baja de manera drástica, lo que sugiere que la introducción de huecos va destruyendo el orden antiferromagnético. De ahí que se haya sugerido la posible presencia de interacciones magnéticas en el acoplamiento de los portadores. Así por ejemplo, Schrieffer ha propuesto un modelo en el que el portador modifica el espín de un ión Cu^{2+} , y esta "bolsa de espín" estabiliza un par de portadores⁶¹. Estos, que poseen características bosónicas, pueden condensar al alcanzarse T_c dando lugar a un estado cooperativo en la región superconductor. Es conveniente señalar una interesante innovación de este modelo, y es el de que estos pares - ¿pares de Schrieffer?- existen antes de alcanzarse la temperatura crítica, contrariamente a lo que preconiza el modelo BCS.

El modelo más ¿revolucionario? es probablemente el de Phil W. Anderson, quien sobre la base de una vaga semejanza con las formas resonantes de los sistemas aromáticos de la química molecular, sugiere que los huecos interactúan con una red de espines unidos por enlace de valencia. De ahí derivan dos nuevos tipos de partículas "espines" -sin carga- y "holones" - sin espín -... .

Obviamente, el tratamiento riguroso de estos modelos dista de ser sencillo... como no podía menos de esperarse ante la dificultad del empeño: Temperaturas críticas más de seis veces mayores que las que se conocían cuando se desarrolló el modelo BCS.

61. M.A. Alario y J.L. Vicent, *op. cit.* pág. 255.

Capítulo cuarto (¡y último!).

A modo de conclusión.

Los párrafos que anteceden muestran de manera amplia y clara, aunque lejos de exhaustiva, la importancia que los materiales han tenido, tienen y necesariamente tendrán en el desarrollo de la cultura, esto es, en el desarrollo de la civilización y, así mismo, el continuo descubrimiento de nuevos materiales, o nuevas propiedades de materiales viejos, o la mejora de unos y otros al mejorar el procesado. Más aún, los materiales no suelen extinguirse, como las especies naturales que, por una u otra causa desaparecen, dando lugar, a menudo, a especies nuevas. El hombre va encontrando nuevos materiales que evitan la necesidad de los antiguos, los cuales dejan de ser usados paulatinamente. Esto naturalmente no es privativo de esta época: la construcción con adobe -paja y barro- dejó paso al ladrillo, al cemento, a los plásticos, a los materiales compuestos.... Un ejemplo clásico de esto se produjo al modificarse el sistema de propulsión náutica en el siglo XVIII. Efectivamente, con el permanente incremento de la navegación transatlántica y transoceánica, se iba necesitando cada vez más hilo para la fabricación de velas, con lo que un estudioso predijo que, de seguir así, para finales del siglo XIX sería necesario utilizar toda la superficie de la tierra en plantaciones de lino... El invento de la máquina de vapor - por Watt, precisamente a finales del siglo XVIII -, no sólo produjo un marcado cambio en el tipo de material necesario para la propulsión, sino que modificó por completo la estructura del comercio del lino, limitándolo esencialmente al vestido. Se podían citar muchos más ejemplos pero quizá basta con uno sensiblemente más reciente. El descubrimiento de los láseres de semiconductores, esencialmente fabricados a partir de una unión p-n en compuestos III-V, permiten obtener radiación infrarroja y se utilizan en la lectura de los discos compactos - constituidos por un soporte plástico recubierto de aluminio, en el que se registra el sonido, protegido por una capa de polímero - en los que la calidad de grabación y reproducción de una señal es mucho mayor que en las bandas de CrO₂ a las que previamente hemos hecho referencia. *Un material avanzado* ha producido pues la sustitución de otro.

Sin embargo, no siempre se reconoce la importancia de los materiales o, si se prefiere, al citar a un material en la vida diaria, no se asocia automáticamente al mismo todo lo que puede significar. Tomemos el ejemplo de las sales de plata- que dicho sea de paso se utilizan, en fotografía, desde 1727, cuando Schulze descubrió que una pasta hecha con tiza y nitrato de plata ennegrecía en presencia de la luz, lo que le permitió fijar imágenes; ello quiere decir que no se ha encontrado un material mejor en los últimos doscientos sesenta y seis años. Pues bien, cuando se busca en un diccionario **Bromuro de Plata**, aparece, más o menos, lo siguiente: "*AgBr, cristales amarillos que ennegrecen por exposición a la luz, haciéndose finalmente negros Insoluble en agua; se utiliza en fotografía*". Efectivamente, ya lo decíamos arriba; *se utiliza en fotografía*. Permite fijar las imágenes... o sea, permite perpetuar los recuerdos... ¿cómo podríamos medir la importancia de ese material?, de cualquier material... .

Por lo demás los materiales artificiales son casi siempre mucho mejores que los naturales; recordemos el ejemplo del sialon: (casi) tan duro como el diamante, más fuerte

que el acero, tan ligero como el aluminio, tan tenaz como para soportar (casi) cualquier esfuerzo- el material por antonomasia, ¡otro mas!- .

Y ¿cómo se presenta el futuro?

Si hay una cosa que nos enseña la búsqueda de materiales es que la mayoría de esos 10^7 compuestos químicos conocidos están aún sin explotar como materiales. Se puede argumentar sin embargo que la inmensa mayoría de ellos son moleculares, pero, precisamente los materiales moleculares constituyen el grupo más prometedor de materiales para el proximo milenio. De hecho, existen dos aspectos interrelacionados en este campo¹: Materiales moleculares electrónicos y electrónica molecular.

Como ejemplo del primer caso, podemos hablar de materiales moleculares electrónicos, como los cristales líquidos - esenciales en dispositivos electro-ópticos -, los polímeros piezoeléctricos, como el fluoruro de polivinilideno (PVDF) - utilizado en equipos de "sonar" -, los materiales orgánicos no-lineales, los semiconductores orgánicos - que debido a su baja conductividad en la oscuridad y elevada fotoconductividad son óptimos en xerografía -, los materiales orgánicos electroluminiscentes, como el poliparafenileno vinileno (PPV), que permite desarrollar diodos emisores de luz casi en la escala de los que se fabrican a partir de los materiales III-V.

La electrónica molecular es la salida natural al proceso de miniaturización de dispositivos al que previamente hacíamos referencia. Esta tiene a su vez dos vertientes, al tratar de reducir el tamaño del dispositivo se llega a la molécula y, en este caso podemos citar la posible utilización de polímeros como hilos moleculares², o la utilización de monocapas polímeras, en forma de películas de Langmuir-Blodgett, para su utilización como rectificadores.

El segundo aspecto es el de utilizar sistemas biológicos como modelos de funcionamiento de dispositivos; un ejemplo de este tipo es el de los fotorreceptores³.

De todos modos, el desarrollo alcanzado por los materiales en los últimos treinta o cuarenta años es asombroso. Así, el cociente resistencia mecánica/densidad se ha incrementado un orden de magnitud de la madera a la fibra de carbono, las temperaturas de utilización de los motores ha pasado de 100 a 1300 C de la máquina de vapor a la turbina de reacción, el producto de energía (**B . H**) ha crecido un factor de cuarenta desde los primeros aceros magnéticos en los años treinta a los materiales a base de $Nd_2Fe_{14}B$, las temperaturas críticas de los materiales superconductores se han multiplicado por siete desde las aleaciones de Nb-Sn a los "superconductores de talio", la transparencia del vidrio ha aumentado en más de siete órdenes de magnitud al prepararse las fibras de vidrio, el número de componentes de los circuitos integrados ha pasado en menos de treinta años a más de diez millones en un mismo circuito impreso... .

1. D. Bloor, *Molecular electronics, en Chemistry of advanced materials*, C.N.R. Rao (editor), Blackwell, Londres, 1992, Cap. 13.

2. D. Bloor, *loc cit*.

3. P.O.J. Scherrer y S. Fisher, *Chem. Phys.* **131**, 115-27 (1989).

Pero obviamente, a la hora de hacer nuevos y mejores dispositivos se puede recurrir a los materiales ya conocidos. Puesto que el tema central de esta memoria son los materiales superconductores, valga como ejemplo final (¡ *Por fin !*), el de un motor eléctrico en el que rodamientos sin fricción basados en los superconductores de alta temperatura crítica han permitido alcanzar velocidades de giro del orden de 500 000 revoluciones por minuto....

El comité Nobel ha reconocido recientemente, y en varias ocasiones, incluso consecutivas: 1985-6-7, importantes descubrimientos en el área de los materiales. Incluso el premio Nobel concedido a de Gennes tiene también bastante que ver con éstos, aunque ciertamente no sólo con estos. Sin embargo, con vistas al futuro, parece más interesante pensar que aún le quedan muchas más ocasiones en las que premiar avances en este campo, pues *el futuro no ha hecho más que comenzar. En realidad, el futuro comienza todos los días...*

DISCURSO DE CONTESTACIÓN

DEL

EXCMO. SR. D. ANGEL MARTÍN-MUNICIO

Alteza,
Excelentísimos Señores,
Señoras, Señores:

Creo que muy bien pudieran venir a cuento de esta solemnidad de toma de posesión -la de mayor enjundia entre las de la Institución académica y juicio social, a la vez, de la comunidad científica- algunos recuerdos de nuestra historia.

Los historiadores señalan las relaciones existentes entre el proceso de formación del Estado en la España del siglo XVI y el cultivo de la ciencia, en cuyo desarrollo participaron, efectivamente, la Casa de Contratación, las Universidades, las Escuelas de Artillería, la Botica de El Escorial y, por su ambicioso programa, la Academia de Matemáticas de Madrid. Academia de Matemáticas de Madrid, fundada mediante células despachadas el 25 de diciembre de 1582 por Felipe II desde Lisboa y surgida del ambiente creado por la convivencia de los cosmógrafos con los arquitectos e ingenieros al servicio real.

Antes de cumplirse el primer aniversario de las células regias, la Academia ya funcionaba en las dependencias del Alcázar Real. Juan de Herrera, Francisco de Mora, Juan Bautista Labaña, Pedro Ambrosio de Ondériz y Luis Georgio, figuraron entre los primeros profesores y directores de la Academia. Cargo de director que, por disposición real, iba asociado al de maestro y trazador mayor del rey.

Según señala Evaristo San Miguel, la Academia de Matemáticas de Madrid "se conservó con lustre" durante el reinado de Felipe III, comenzado aún en el siglo XVI. Entre sus misiones, el estudio de las cartas geográficas y de marear, la traducción al castellano de los textos científicos y la enseñanza y difusión de las matemáticas, del arte de navegar y de ingeniería militar; enseñanzas que se afirma fueron seguidas por alumnos de la singularidad de Lope de Vega y Calderón. Sea lo que fuere de las circunstancias y éxito o fracaso de la incrustación de la Academia en el Colegio Imperial, sirvió éste de cobijo y buen seguro durante la difícil travesía del siglo XVII, incluso frente a los anticipados intentos de acomodo, como el del Conde Duque de Olivares, a las experiencias académicas del resto de Europa.

Los intentos de Ignacio de Luzán, durante el reinado de Fernando VI, y los posteriores de Ensenada y Floridablanca para hacer congruentes los objetivos de la Academia con la evolución, e incluso con las revoluciones científicas del siglo XVIII, no pudieron asentarse hasta bien entrado el siglo XIX con la mal llamada fundación de la Academia de Ciencias, en febrero de 1847. Hace, pues, cuatro siglos de la creación por Felipe II de la estirpe de la que, en línea directa, procede esta Casa. De aquí la necesidad que ha ido experimentando de acomodarse al espacio social y científico de cada momento; de aquí también el bautizo recibido del Real Decreto de recreación, en febrero de 1847, en tiempos de Isabel II, con la participación de las Ciencias exactas, físicas y naturales.

La historia del último siglo y medio de esta Real Academia y la historia de la Ciencia española son fácilmente reversibles. Los objetivos, las actividades y los cultivadores de la ciencia se incrustan y se mueven sobre esa red tejida por las direcciones del saber, el progreso científico y técnico y el afán por entender el mundo de la materia y del hombre. Red cada vez más tupida, por las inmediatas conexiones de los campos del conocimiento, y más extensa, por la visión mundial de los problemas de la ciencia y la tecnología, y por las facilidades de comunicación. Siglo y medio, sobre todo en el medio último, durante el que han nacido numerosas Universidades y Centros de investigación y han proliferado la especialización y las múltiples direcciones de investigación, al lado de la aparición de un nuevo sistema social que cultiva o gobierna el ejercicio de la Ciencia. Y todo ello ha obligado a la Academia a ir seleccionando en cada momento social y científico el mejor acomodo para sus fines, lógicamente también cambiantes. Permanencia del acomodo científico y social, justificadores sobre todo de la continuidad académica y razón de ser del adelantamiento de la tradición. Integración académica de las grandes áreas de especialización necesaria para completar el puzzle del conocimiento, pero, a la vez, para facilitar el trasvase de ideas y la integración esencial de la ciencia.

Y a partir de esta premisa, han ido siempre girando los múltiples goznes que conducen a la elección académica que, cual institucional DNA genético, se transcribe en una mención nominal, la de Miguel Alario, y se traduce, ahora, en la relevancia social de esta solemne toma de posesión.

Doctor en Ciencias con el trabajo "Textura de geles de fosfato de aluminio", en 1970, quiere decir que el Dr. Alario nace a la investigación científica cuando ya es manifiesto el despegue socioeconómico de la ciencia española y, con ello, la posibilidad de desarrollo de nuevas áreas cual la de la Química del Estado Sólido y la de los Materiales Superconductores de Alta Temperatura crítica, a cuya iniciación en España contribuye eficazmente. Y lo hace, como en tantos otros casos de aquel momento y anteriores, desde el apoyo simultáneo, tanto personal como institucional, de la Universidad y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Colaborador de éste en 1972 y, a la vez, Profesor Encargado de Curso en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense, hasta 1976.

A este propósito conviene destacar que cuando Miguel Alario se licencia en Ciencias Químicas, en 1966, por la Universidad Complutense, se conocen el "efecto isotópico" y

el "efecto Josephson" en los materiales superconductores y muy poco más. Y que en la fecha mencionada de su doctorado, la temperatura crítica, T_c , alcanzaba solamente los 23 K en una aleación de niobio-germanio. Tecnológicamente, los superconductores óptimos serán aquellos que posean una elevada temperatura de transición y conserven sus propiedades en presencia de poderosos campos magnéticos. Cualidades esenciales para su aplicación a los magnetos superconductores de los aceleradores de partículas y de los instrumentos para la obtención de imágenes médicas por resonancia magnética.

Había que llegar a la década de los 80 para que los superconductores mejoraran sus posibilidades. Y el doctor Alario amplió mientras tanto sus estudios en varios Centros de Investigación del Reino Unido -Londres, Cambridge, Aberystwyth- y en la Universidad de Grenoble; transformó su profesión investigadora en el Consejo en la dedicación universitaria como Profesor Agregado; y aún tuvo tiempo de ocupar la Cátedra de Química Inorgánica de la misma Facultad de Ciencias Químicas, en 1983, antes de que la investigación mundial lograra aumentar la temperatura crítica de los superconductores. En efecto, hasta 1986, no se logra aumentar la temperatura crítica hasta los 30K en un material cerámico elaborado con cobre, oxígeno, bario y lantano. Con ello el mundo de la superconductividad entró en una nueva era a la que se incorporó el profesor Alario con la síntesis y caracterización de los primeros materiales españoles superconductores a alta temperatura. La escuela universitaria del profesor Alario diseña un nuevo tipo de materiales dotados, a la vez, de propiedades superconductoras a alta temperatura y de conductividad iónica, con lo que se logra su simultánea aplicación como baterías y superconductores. Esta dualidad, eléctrica y electroquímica, en el comportamiento de los materiales diseñados es estudiada por Alario mediante Microscopía Electrónica de Alta Resolución y la simulación de los mecanismos de difusión estructural.

Sin embargo, la temperatura crítica de los superconductores es ya, en 1988, de 125 K, y en esta fecha el profesor Alario está presente en numerosas comisiones internacionales de la especialidad; entre otras, el Comité Asesor de Superconductividad de la Comunidad Europea y el Comité de Química del Estado Sólido de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. En España es fundador y presidente del Grupo de Química del Estado Sólido en la Real Sociedad Española de Química. Y, sobre todo, creador de escuela; no superponible, ciertamente, con la mera función universitaria; tampoco rara unión de la docencia y la excelencia investigadora; origen siempre del ejercicio creador del maestro.

Conforme con estas ideas, a lo largo del discurso académico que acabamos de escuchar, y mejor cuando lo lean con calma, se concluye en repetidas ocasiones la vinculación de los materiales y de su ciencia, la de los naturales y los artificiales, la de los antiguos y los nuevos, con el progreso de la humanidad, con su historia misma y la de su cultura. Y en lógica consecuencia, se subraya por doquier la presencia multi e interdisciplinar de los nuevos materiales.

Y a esta proliferación de conceptos pretendo ahora contribuir con una breve aportación de otro de los campos modernos de más singular aplicación: la de los BIOMATERIALES.

Si la construcción meramente etimológica del término no ofrece problema alguno, sí puede resultar un tanto incierta la extensión del significado ya que puede ir desde la consideración de un "material biológico" -la sangre, el hueso, el colágeno, etc. entre los de origen animal; el caucho, la madera, la celulosa, los biominales, etc. entre los de origen vegetal- a la de cualquier "material que cumpla una función biológica", con lo que la extensión del concepto podría llegar a alcanzar a ciertas misiones farmacológicas -expansores de plasma, sangre artificial, adsorbentes, adhesivos, etc. Bajo la idea restringida con que se interpreta en la actualidad el término "biomaterial", se considera un material no viable, utilizado para reemplazar tejidos mecánicos del organismo y que ha de interactuar con los sistemas biológicos.

Aunque se desconozcan en la actualidad muchas de las causas del envejecimiento fisiológico, sus consecuencias son del todo evidentes. Los dientes duelen y se caen o han de ser extraídos; las articulaciones se vuelven artríticas; los huesos se hacen frágiles y se rompen; la visión y el oído se pierden; el sistema circulatorio da señales de bloqueo; el corazón pierde el control de su ritmo; los tumores aparecen en la piel, los huesos y el pecho; los accidentes, las guerras y hasta el deporte, figuran entre las causas más o menos naturales del deterioro del cuerpo humano. Causas que originan la necesidad de realizar en el mundo unos diez millones de implantes al año, utilizando medio centenar de diferentes materiales, de biomateriales. Ejemplos de las principales subdivisiones de estos materiales son: metales y aleaciones, plásticos y polímeros, elastómeros y fibras, vidrios y cerámicas, compósitos y materiales naturales o sus análogos sintéticos.

Si los registros arqueológicos de China y Egipto han podido poner de manifiesto el empleo de piedra y marfil en las sustituciones de dientes; en el siglo XVI (1565), Petronio describe la utilización del oro en la reconstrucción de tejidos; en el siglo XVII (1666) lo hace Fabricio del oro y el marfil; en el XVIII (1775), Pujol lo hace del bronce; en el XIX se utiliza la plata (Rodgers, 1827) y el platino (Levert, 1829); y ya en el siglo XX, se señala por primera vez el empleo del Tántalo (Lambotte, 1902), el Titanio (Leventhal, 1951), el acero inoxidable (Sherman, 1912) y la aleación de cobalto-cromo-molibdeno (Venable, 1936). El polimetacrilato de metilo se emplea en 1934 por Barber; las cerámicas en 1962 por Smith; en la década de los 60 se emplean el grafito y los carbones pirolíticos por Bokros; y en la década de los 70, Driskell, Degroot y Jarco describen la utilización del hidroxapatito y los fosfatos de calcio.

Esta corta historia de los biomateriales está unida a los adelantos en las prácticas quirúrgicas que posibilitaron la querastoplastia, ya en 1844 (Kissan); la fijación ósea con placas metálicas en 1886 (Hansmann); el control de los vasos intracraneales con clips de plata en 1911 (Cushung); la sustitución de la cabeza de fémur por prótesis de marfil en 1926 (Hey-Groves); el empleo de los materiales termoplásticos en odontología en 1930, como prótesis vasculares en 1947 (Hufnagel) y en queratoplastia en 1954 (Dorzee). La primera artroplastia se realizó en 1923 (Smith-Petersen); la primera diálisis humana en 1926 (Haas); la artroplastia completa de cadera en 1938; la primera cabeza de fémur acrílica en 1943 (Harmon); los primeros éxitos clínicos de riñón artificial (Kolff) y de válvula cardíaca (Denton) datan, respectivamente, de 1945 y 1951. La primera prótesis acrílica en queratoplastia (Dorzee) y la primera válvula

protésica (Hufnagel) se implantaron en 1954. Y una prótesis completa de cadera se implantó (Austin-Moore) en 1959.

Si los biomateriales han de reemplazar, como vemos, a tejidos vivos, con capacidad de crecimiento y regeneración, y cuyas propiedades físicas son el resultado de millones de años de una optimización evolutiva, no cabe la menor duda del compromiso que su éxito o fracaso representa en la restauración o reparación del organismo. Éxito o fracaso que van a depender de una situación compleja en la que intervienen factores tecnológicos, físicos, clínicos y biológicos; y en la que va a jugar un papel central la interacción de los biomateriales con los ingredientes del sistema biológico. Así, las propiedades físicas de la mayoría de los tejidos se emulan mediante la cuidadosa selección de metales, cerámicas o materiales poliméricos o de sus combinaciones especialmente diseñadas. La toxicidad, respuesta inmunológica -deficiencia, alergia, anafilaxis-, hemólisis, fagocitosis, coagulación, activación del complemento, infección, efectos hemodinámicos, inducción carcinogénica, etc. de los biomateriales frente a los tejidos del huésped se controla mediante ensayos con cultivos celulares o implantes a corto plazo. La presencia de alguna o varias de estas consecuencias ocasiona la bioincompatibilidad del material. Esta "compatibilidad bioquímica" que los biomateriales deben poseer debe suplementarse con una "compatibilidad biomecánica", en cuanto a su armonización mecánica con los tejidos adyacentes; y con una "capacidad bioadhesiva" en su adhesión entre el material y los tejidos vivos. Mayores dificultades presenta la consecución de las propiedades necesarias de adherencia de las interfases biológicas y el estudio de las especies moleculares responsables.

Los medios biológicos, debido a su ionización, son extremadamente corrosivos y los biomateriales deben pasar una batería de ensayos antes de concluir sobre su tolerancia.

Tras el logro de todo este conjunto de cualidades necesarias van en la actualidad, sobre todo, los biomateriales poliméricos de síntesis, las biocerámicas y los compósitos con biopolímeros naturales. La necesidad de mejorar el procesamiento de los biomateriales es un hecho común en la ciencia y la tecnología de materiales; con la idea de identificar nuevas estrategias biomiméticas se intensifica en la actualidad el análisis de los materiales naturales y sus métodos de producción. Las estrategias biomiméticas para el procesamiento de estos materiales imponen la baja temperatura, la síntesis acuosa de óxidos, sulfuros y otras cerámicas útiles, mediante la adaptación de los principios biológicos para controlar la producción de biocerámicas, su diseño microestructural y el procesamiento de compósitos. El complejo proceso de la biomineralización mediado por células, la finura de su regulación y control molecular y el desarrollo de su microarquitectura son buenos candidatos a la imitación por parte de los procedimientos artificiales.

Los principios básicos del paradigma de la biomineralización se ilustran en la naturaleza con dos casos extremos: la producción de nácar por los moluscos y la de la cáscara de los huevos de aves. Casos a los que pueden añadirse los de la dentina, el esmalte, el hueso y el cartílago. Las velocidades a las que se lleva a cabo la deposición de carbonato cálcico es notoriamente distinta: la producción de nácar es muy lenta

-pocos gramos al año-, mientras que la de la cubierta del huevo es de 100 a 1000 veces más rápida -unos 5 gramos por día-. Y de este tipo de procesos, con sus estrategias de síntesis y ensamblamiento, pueden concluirse enseñanzas para la ciencia de materiales. En los casos anteriores, cuando las biocerámicas tipo nácar se sintetizan lentamente, se producen compósitos lamelares en los que las finas placas cerámicas, embebidas en la matriz orgánica, se disponen paralelas a la superficie de la estructura. Cuando, al contrario, la síntesis es rápida como en las cubiertas de los huevos de las aves, las estructuras columnares construídas por la parte mineral y la matriz se disponen de manera perpendicular a dicha superficie. Otras estructuras son ejemplo de microarquitecturas más complejas. En cualquier caso, el conocimiento de los sistemas moleculares que controlan las síntesis biológicas, constituye un enorme reto para los científicos de nuevos materiales en su intento de copiar la estructura, propiedades y relaciones funcionales de las elegantes estructuras naturales. A este conocimiento contribuyen, entre otras situaciones parciales, la distribución espacial de la matriz de biopolímeros de origen celular; la regulación molecular del proceso de biomineralización; la nucleación mineral en el seno de la matriz y su control molecular; la supersaturación local debida, por ejemplo, a la presencia de iones microencapsulados, polielectrolitos, proteínas ligantes de calcio, fosfolípidos o enzimas catalizadoras de la producción de iones nacientes. A estas estrategias biológicas de biomineralización pueden añadirse: la formación de cristales de tamaño y orientación definidos y su relación con la estructura de la matriz; el proceso de remodelación de la fase mineral mediante procesos mediados por células; el crecimiento macroscópico sobre la base del empaquetamiento de muchas unidades procesadas independientemente, que conforman una especie de frente móvil de deposición mineral.

Dentro de este conjunto de situaciones parciales, el conocimiento de un idealizado sistema de biomineralización comporta la descripción detallada de tres ingredientes: la matriz orgánica, las proteínas "interactivas" y un sistema transportador de iones para el crecimiento de la fase mineral. La matriz orgánica constituye el terreno, espacial y temporalmente definido, capaz de ser mineralizado. Así, en el hueso las regiones primarias de mineralización son discretas y limitantes del crecimiento primario de los cristales minerales, con lo que fuerzan a estos a ser discretos y discontinuos. De otro lado, en el nácar y el esmalte de los dientes, la matriz orgánica constituye los límites de los grandes compartimientos dentro de los que la fase mineral es continua y forma acreciones de agregados cristalinos.

Durante los últimos mil millones de años de evolución, los organismos multicelulares han desarrollado una serie de proteínas con un amplio margen de posibilidades de unión. Estas macromoléculas son secretadas y depositadas en la vecindad de las células formando una red organizada conocida como la "matriz extracelular". Las matrices extracelulares mantienen unidas las células o las retienen fijas a sustratos; y son cruciales durante la evolución, particularmente de los vertebrados donde grandes masas de células se organizan en los tejidos. Sin embargo, las matrices extracelulares no son sólo plataformas rígidas o semirrígidas en las que residen las células, sino los factores dinámicos en la regulación ambiental de la diferenciación celular, mediadas por interacciones de los receptores con el citoesqueleto. Tales

interacciones de las células con sus matrices extracelulares son sucesos importantes del desarrollo embrionario, la regulación del crecimiento, la modulación de la morfología, la migración celular, la transformación oncogénica y las metástasis. La mayor parte de los sucesos moleculares que definen la interacción entre células y la matriz están siendo cada vez mejor conocidos, gracias sobre todo de la elucidación de la estructura primaria de las proteínas de la matriz y a la localización precisa de los dominios de unión. Recientemente, la tecnología del DNA recombinante conduce al aislamiento de los cDNA y a la ulterior determinación de la secuencia nucleotídica y de aminoácidos. Hecho fundamental para la comprensión de las propiedades y funciones de las moléculas; en nuestro caso, de los modelos de biomineralización.

La matriz orgánica constituye hoy uno de los objetos primordiales de estudio de la biología molecular y celular. Esta matriz extracelular consta de: colágenos, proteoglicanos, y glicoproteínas de adhesión -entre otras, fibronectina, laminina, trombospondina, vitronectina-. Muchas de estas moléculas se unen entre sí y a las superficies celulares a través de receptores específicos. Algunas de ellas existen también en el plasma donde participan en procesos de adhesión como el de la coagulación. La programación celular diferencial contribuye a la secreción de una clase particular de matriz extracelular. Hecho que se refleja en la diferente composición bioquímica de la matriz de los diferentes tejidos. Por ejemplo, el colágeno X está restringido a las zonas de mineralización del cartílago, mientras que la laminina y el colágeno IV se encuentran únicamente en los basamentos membranosos.

Por lo que se refiere a los biomateriales poliméricos de síntesis, su naturaleza química abarca principalmente, entre los más comunes, al polimetacrilato de metilo, los cauchos de silicona, los polietilenos de peso molecular ultraelevado, los poliuretanos, el polipropileno, el politetrafluoroetileno, los hidrogeles acrílicos y las polisulfonas. Cada uno de ellos con características más adecuadas a la índole de sus aplicaciones: semipermanentes, temporales o extracorpóreos. Entre los implantes quirúrgicos más permanentes, que emplean estos materiales, figuran las prótesis de huesos y articulaciones, de esófago y gastrointestinales, vasculares y valvulares, los injertos plásticos y las prótesis intraoculares, en dependencia de las exigencias particulares de dureza, fatiga, elasticidad, elongación y moldeo. Así, los polímeros porosos, como el polipropileno y los poliésteres fibrosos, buscan su especial acomodo en la sustitución de tendones, ligamentos y superficies de articulaciones. La estructura orientada de las fibras de polipropileno otorga al polímero un elevado módulo de elasticidad y de resistencia a la fatiga, comparado con el de otros biopolímeros sintéticos. El bajo módulo de elasticidad, la elongación elevada y la baja resistencia del caucho de silicona (polidimetilpolisiloxano) hace a este material de especial utilidad en el aumento de los tejidos blandos. El elevado módulo de elasticidad y elongación, así como la gran inercia química del politetrafluoroetileno y de sus compósitos con carbón y alúmina, hacen de este polímero un material de extensa aplicación en los últimos años. La índole temporal de las aplicaciones, como en el caso, por ejemplo, de las suturas biodegradables obliga al empleo de polímeros del tipo del ácido poliglicólico o poliglicoláctico o, incluso, de los poliuretanos; los adhesivos y recubrimientos pueden llegar a estar constituidos por hidrogeles acrílicos y resinas epoxídicas. La frecuente utilización de dispositivos

complejos del tipo de los órganos artificiales extracorpóreos para el bombeo (corazón), diálisis (riñón), oxigenación (pulmón) o dosificación de insulina (páncreas), etc. es causa de exigencias adicionales de hemocompatibilidad, frente a la menor necesidad de propiedades físicas rigurosas.

Hemocompatibilidad que forma parte del contenido profundamente interdisciplinar de la "biocompatibilidad", ya que agrupa, de un lado, una serie de áreas de las ciencias físicas, tales como ciencia de materiales, química de polímeros, tecnología de las cerámicas y electroquímica y, de otro, un conjunto de campos biológicos, del tipo de la bioquímica, la inmunología, la hematología, la histología y la patología. De esta manera pueden identificarse cuatro componentes de este concepto de "biocompatibilidad":

- * Los fenómenos iniciales que tienen lugar en la interfase, principalmente la adsorción de los constituyentes de los fluidos tisulares sobre la superficie de los materiales.

- * Los cambios en los materiales como consecuencia de su contacto con los tejidos, tales como la corrosión o la degradación.

- * A la inversa, los efectos que los materiales ejercen sobre los tejidos; una respuesta de tipo local del huésped.

- * La influencia sistémica de las reacciones interfaciales.

El detalle de la respuesta variará con la precisa naturaleza del tejido en la que se coloca el material extraño. Así, las respuestas serán distintas y específicas, por ejemplo, según que se trate de sangre, músculo, dermis, hueso, nervio, etc.

Teniendo en cuenta que el éxito de los diferentes productos utilizados como biomateriales depende, en muy buena medida, de sus interacciones "in vivo" con células y fluidos biológicos, se diseñan en la actualidad materiales complejos biológico-minerales con la participación del colágeno bajo formas variadas: colágeno microcristalino, colágeno fibrilar, esponjas de colágeno, compósitos con glicosaminoglicanos, tejidos tratados con glutaraldehído, y complejos sepiolita(silicato de magnesio)- colágeno. En estos casos, la biocompatibilidad vendrá influida por la actitud del colágeno en los mecanismos de modificación del entorno celular, tales como los de metabolismo, crecimiento y morfología. En efecto, los colágenos constituyen el tipo de proteínas más abundantes en el reino animal, el hombre incluido. Esta proteína representa el 90% del contenido orgánico de los tejidos tales como hueso, piel, tendones y ligamentos y su metabolismo está directamente implicado en muchos procesos fisiológicos de regeneración tisular y adaptación biológica. Se abre de esta forma la posibilidad de diseño de nuevos biomateriales, en los que la manipulación de numerosas variables -químicas, físicas y tecnológicas- podrá modular las propiedades y la aplicabilidad de estos originales productos. Biomateriales que se preparan y estudian en el Departamento de Bioquímica y Biología Molecular de la Facultad de la que es Decano el profesor Alario desde 1986.

La naturaleza y aplicaciones de los biomateriales avanzan día a día. Una dirección destacada es la constituida por la llamada "materia blanda", los polímeros flexibles y

los surfactantes. Con el infantil experimento de las pompas de jabón en escena se han desarrollado los sistemas de "bicapa", con abundantes aspectos teóricos -incluso los que los relacionan con la teoría de las cuerdas de la física de partículas- y prácticos del tipo del de la modelización de los glóbulos rojos y el surfactante pulmonar, cuya deficiencia o disfunción es causa de graves anomalías patológicas humanas. En la actualidad se sintetizan geles poliméricos inteligentes, uno de los campos más prometedores del próximo siglo. Geles dotados de la capacidad de responder a los estímulos; y así, hincharse o encogerse, absorber o eliminar agua, en respuesta a variaciones de luz, pH, temperatura y campos eléctricos. La tecnología basada en este tipo de geles podrá desarrollar, por ejemplo, sistemas de liberación controlada de medicamentos, músculos para robots o prótesis, etc. La modificación de la estructura química de las redes poliméricas mediante la adición de cadenas laterales podrá modular la naturaleza de las respuestas. Los investigadores de la Universidad de Washington han diseñado una bomba para la liberación de insulina basada en estos materiales. La bomba combina un gel sensible al pH y una enzima capaz de convertir la glucosa en ácido láctico. Cuando se elevan excesivamente los niveles de glucosa, el ácido producido por la enzima hincha el gel provocando la salida de insulina del dispositivo. El diseño de esponjas inteligentes permitirá la reacción con moléculas específicas -metabolitos, contaminantes, etc.- y su empleo en enfermedades de acumulación. Un agudo observador de este tipo de materiales acaba de manifestar que el único límite de los geles inteligentes será la inteligencia de los investigadores.

Si en nombre de la Real Academia cumplo la obligación tan amistosa como reglamentaria de dar la bienvenida al nuevo miembro de la Institución, el hacerlo en presencia de Vuestra Alteza es motivo de singular satisfacción. Si habeis contribuido a la solemnidad del acto, sois testigo también de nuestra ilusión y nuestras ambiciones, y os llevais, a la vez, la adhesión y el cariño de todos.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
DISCURSO DE RECEPCIÓN	
I. INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO PRIMERO	
SUPERCONDUCTORES CLÁSICOS Y ALGUNAS OTRASCOSAS.	13
<i>Breve introducción a los materiales superconductores "clásicos", con una reseña a los "segundos de abordó"</i>	13
<i>Sobre la idea de material.-</i>	20
<i>Materiales compuestos.-</i>	26
<i>¿Ha dicho Vd. Compuestos?: No sólo, los elementos también.-</i>	28
<i>Y en esto llegó ... el silicio.-</i>	33
<i>¿Qué es eso de compuestos III-V?</i>	35
<i>Y ¿Qué me dice del IV-IV?</i>	39
CAPÍTULO SEGUNDO:	
POLÍMEROS, METALES ...: CIENCIA DE MATERIALES.	41
<i>De los indios amazónicos a los plásticos solubles: los polímeros.-</i>	41
<i>¿Tendríamos que hablar de las cerámicas!</i>	44
<i>Ha dicho Vd. nano-metales Y ¿qué hay de los metales?</i>	49

<i>Todo esto parece muy desordenado: no hay una ciencia detrás?</i>	53
<i>Y, ¿cuántos tipos de materiales hay?</i>	54
<i>Y, ¿cómo puede uno encontrar nuevos materiales?</i>	55
<i>Seguro que la Naturaleza está llena de ejemplos de buenos materiales. Quizá se trata únicamente de copiarlos.</i>	69

CAPÍTULO TERCERO:

VUELVEN LOS SUPERCONDUCTORES TRAS UNA BREVE INCURSIÓN EN EL TERRENO DEL ORDEN. 73

<i>Y ¿qué me dice Vd. del vidrio?</i>	73
<i>Y, ¿los cuasi-cristales son también vidrios?</i>	78
<i>¡Sicut erat in principio!: Terminamos con superconductores; pero esta vez ¡de alta temperatura!; bueno, no tan alta.</i>	79
<i>Superconductores Electrónicos</i>	90
<i>Una cuestión con importancia:</i>	94
<i>Y ¿Qué hay de los superconductores "orgánicos"?</i>	99
<i>O sea que, en los Superconductores de Alta Temperatura, no está todo resuelto.</i>	100

CAPÍTULO CUARTO (Y ÚLTIMO!). 105

<i>A modo de conclusión</i>	105
<i>Y ¿cómo se presenta el futuro?</i>	106

DISCURSO DE CONTESTACIÓN 111