## **REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

## **DISCURSO INAUGURAL**

## DEL AÑO ACADÉMICO 2001-2002

# LEÍDO EN LA SESIÓN CELEBRADA EL DÍA 21 DE NOVIEMBRE DE 2001 POR EL ACADÉMICO NUMERARIO

## EXCMO. SR. D. MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO

SOBRE EL TEMA

# SUPERCONDUCTIVIDAD: PRESIÓN, TEMPERATURA Y OTROS CAMINOS



MADRID DOMICILIO DE LA ACADEMIA VALVERDE, 22 - TELÉFONO 917 014 230 2001

Depósito legal: M. 49.362-2001

Impreso en Realigraf, S. A - Pedro Tezano, 26. 28039 Madrid

Un país sin Ciencia es un país sin trascendencia

# Índice

			Págs.				
I.	Introd	- lucción	7				
II.	Nuevos elementos superconductores: S, O, B						
	II.1. Azufre superconductor						
	II.2.	Oxígeno superconductor	12				
	II.3.	Boro superconductor	15				
III.	III. Superconductividad en el elemento carbono						
	III.I.	Superconductores moleculares ( $h_x C_{60}$ y $e_x C_{60}$ )	19				
	III.2.	Nanotubos de carbono superconductores	24				
	III.3.	Superconductividad en los restantes alótropos del elemento car- bono: ¿Diamantes superconductores?	27				
IV.	¿Hidrógeno superconductor?						
V.	Magn	etismo y superconductividad: hermanos separados	31				
	V-1.	Generalidades	31				
	V-2.	El caso del hierro	32				
	V-3.	"La presión en la síntesis de superconductores magnéticos: "ru- teno-cupratos"	34				
VI.	A mo	do de conclusión	39				
VII.	Agradecimientos						
VIII.	/III. Bibliografía						
Tabla	I		14				
Tabla	п		16				
Apéndice I							
Apéndice II							

\_ 5 \_

### SUPERCONDUCTIVIDAD: PRESIÓN, TEMPERATURA Y OTROS CAMINOS

#### I. INTRODUCCIÓN

De entre los muchos y muy sutiles aspectos del estado superconductor, es quizá la influencia de la presión uno de los peor comprendidos, al menos en el sentido de que no es fácil predecir la variación que la modificación de la presión puede producir en digamos, la temperatura crítica, Tc. Efectivamente, la mayoría de los textos se refieren a la influencia de aquella en esta casi como con sorpresa: por ejemplo, en el reciente texto de Poole *et al* (1) se indica, refiriéndose al elemento vanadio, Figura 1, que "*Tc aumenta al aumen*-



Figura 1. Temperatura crítica (Tc) frente a presión (P) para los elementos del grupo 5 de la tabla periódica (Poole, Farach & Creswick: Superconductivity, Academic Press, Nueva York 1995).

tar la presión, mientras que dTc/dP es negativa en el caso del tántalo"; recordemos que estos dos elementos están en el mismo grupo periódico, Figura 2, y el texto continúa: "Con algunos elementos, la situación es más complicada: Por ejemplo, cuando el niobio es sometido a alta presión, Tc disminuye hasta alcanzarse los 40 kbar, a continuación empieza a crecer con la presión para, por encima de 150 kbar, superar el valor de Tc medido a la presión atmosférica".

El niobio, que hasta hace bien poco era el elemento superconductor de mayor temperatura crítica —y que a la presión atmosférica lo sigue siendo, con Tc = 9.3 K— está también en ese mismo grupo y situado en el segundo periodo de los de transición, entre los otros dos metales citados; por ello, una "*explicación (?) naif*", tan poco informativa

Li	Be 0.02													B	C	ľ	7	0	F	Ne
Na	Mg													Al 1.2	Si (7.1	)		S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0.4	V 5.4	Cr	Mn	F	e C	0	Ni	C	u (	Zn 0.85	Ga 1.1	Ge (5.3	) )	s	Se (6.9)	Br	Kr
Rb	Sr	Y (2.5)	Zr 0.61	Nb 9.2	Mo 0.92	Tc 7.7	R 0.	u R 5	h	Pd	A	g	Cd 0.52	In 3.4	Sn 3.72	2 (3	b .5)	Te (4.3)	I	Xe
Cs (1.5)	Ba (5.4)	La 6.0	Hf 0.13	Ta 4.5	W 0.01	Re 1.7	0	)s ] .6 0.	r 11	Pt										
Fr	Ra	Ac		e I .7)	r N	Id P	'n	Sm	Eu	C	id	Tb		Dy 1	Ho	Er	Tr	n Y	′b	Lu
				h I 4 1	Pa U .4 0.	(a) N 25	√p	Pu	An	1 C	m	Bk		x i	Es I	Fm	M	d N	¥0 ] ]	Lw

Figura 2. Sistema periódico de los elementos indicando las temperaturas críticas de los elementos superconductores a la presión ordinaria y, entre paréntesis, las de los que lo son bajo presión, ref. 2 (1991). Vease Apéndice I.

como poco útil, es que el Nb se comporta de manera intermedia entre los otros dos... lo que efectivamente no nos enseña gran cosa. En realidad, lo que ocurre es que la presión modifica, de una parte, la densidad de estados en el nivel de Fermi -que refleja el último nivel ocupado de la banda de conducción y es por tanto el potencial termodinámico de los electrones- y esto hace variar Tc. De otra, varía el espectro de vibración de la red cristalina, el espectro de fonones del cristal, y ello modifica la energía de interacción del par electrónico —par de Cooper—, lo que, en última instancia, modifica las propiedades superconductoras, muy en particular Tc; pero esto no es más que una constatación, no una explicación....A lo largo del tiempo, desde el descubrimiento ---por Kammerling-Onnes--de la superconductividad, se ha estudiado la influencia de la presión —mecánica— en las propiedades superconductoras, y la primera constatación importante a ese respecto es que por lo que se refiere a las especies químicas mas sencillas, los elementos químicos, hay muchos que, precisamente, solo se hacen conductores bajo presión, Figura 2. Ello junto con que algunos materiales, también elementos químicos, solo sean superconductores en forma de películas delgadas, como el cromo o el manganeso, así como la influencia del efecto isotópico, indican la importancia de la estructura en las propiedades superconductoras. Ello no obstante, algunos materiales amorfos también presentan superconductividad, e incluso con temperaturas críticas más altas que los correspondientes cristalinos, caso del berilio (2).

Por otra parte, en los años treinta del pasado siglo, el célebre cristalógrafo —y filósofo marxista — John D. Bernal sugirió que "todos los materiales se harían metálicos si se

- 8 --

comprimieran a presiones suficientemente altas" a lo que se añade otra predicción, esta vez de Abrikosov, quien aventuró que "el mecanismo de apareamiento electrónico sería más intenso en los metales a densidades altas" (3). De ahí a intentar hacer metálicos y eventualmente superconductores los materiales —¿todos los materiales?— por densificación, esto es a presión elevada, no hay sino un paso. Y este paso se ha intentado muchas veces y conseguido bastantes, sobre todo al ir perfeccionándose los métodos experimentales y consiguiéndose presiones mas altas en dispositivos que, además, permiten la utilización simultánea de sistemas criogénicos y equipos de medidas magnéticas o eléctricas.

Al descubrirse los denominados superconductores de alta temperatura, HTSC —acrónimo de su denominación en lengua inglesa: *High Temperature SuperConductors*— uno de los experimentos más interesantes realizados (4) en el material  $Ba_{2-x}La_xCuO_4$ , "Balacuo", consistió en estudiar la influencia de la presión en Tc, observándose un tremendo incremento, el mayor hasta entonces visto en cualquier superconductor, 8 K a 14 kbar, Figura 3. Posteriormente, se alcanzaron los 57 K a 1.7 GPa, (170 Kbar) (5). Esta notable subida de la temperatura crítica, aun observada en muestras que presentaban una muy pequeña fracción superconductora, del orden de un 2 % de efecto Meissner, dieron pie a



Figura 3. Variación de la resistividad del *Balacuo* con temperatura y presión, curvas 1: 1 atm; 2: 6.6. Kbar; 3: 13.6 Kbar; ref. 4.

pensar en la utilización de una "presión interna" a veces llamada "presión química", o sea la sustitución de algún átomo de la red cristalina por otro de diferente tamaño. En este caso de menor tamaño, ytrio(III), de radio iónico 1.015 A para la coordinación VIII, mientras que el lantano(III), en la misma coordinación es mucho más grande, 1.20 A. Este razonamiento se desarrolla a veces en términos del denominado "potencial iónico", P = Q/r, que para Y y La vale, respectivamente, 2.96 y 2.5, por lo que en un modelo puramente iónico, y suponiendo que se mantuviera la estructura, el ytrio debe producir, con relación al lantano, efecto parecido al de la presión. Sin embargo, cuando se realizó la sustitución (6), se obtuvo una estructura diferente (7) en el conjunto de una mezcla de fases. De ellas, una era superconductora a temperaturas superiores a 77 K y dio lugar al tremendo desarrollo de los estudios sobre materiales superconductores, y en particular de óxidos superconductores, que han caracterizado el final del siglo XX (1, 2, 8, 9).

Sin embargo, no han sido únicamente óxidos los materiales que han brillado en los últimos años por sus propiedades superconductoras y, en una nueva indicación de que casi todo está aun por descubrir, los elementos químicos se han mostrado particularmente fértiles en la cosecha de nuevos superconductores, aunque, como veremos más adelante, no sólo los elementos. En este contexto, la presión ha jugado, como vamos a ver, un papel determinante, y ello tanto como presión mecánica sobre fases definidas como en su vertiente de auxiliar de la síntesis, contribuyendo a encontrar nuevos materiales superconductores. Pero algún otro procedimiento, un "inyector de carga" tan sofisticado como novedoso, ha contribuido también al progreso en este campo y se ha llegado así a que, el propio elemento carbono esté ya a la cabeza de las sustancias químicas elementales superconductoras, aunque no en su forma diamante, y alcanzando a marchas forzadas a los celebrados cupratos de mercurio. Nos ocuparemos a continuación, pues, de algunos de estos nuevos superconductores, atendiendo al orden de complejidad creciente que, como veremos, no coincide con el orden de sus temperaturas críticas. Vamos así a considerar sucesivamente:

- \* Nuevos elementos superconductores: S, O, B.
- \* Superconductividad en elemento carbono y alguno de sus compuestos.
- \* Hidrógeno
- \* "Ruteno-Cupratos".

#### II. NUEVOS ELEMENTOS SUPERCONDUCTORES: S, O, B

#### II.1. Azufre superconductor

En orden cronológico de los elementos indicados, fue el azufre el primero que, gracias a los trabajos de Hemley, Mao et al (10), mostró superconductividad. Ciertamente que ya era conocido que el azufre, que a presión ambiente presenta un riquísimo diagrama de fases (11), en el que la forma alotrópica S8 presenta un papel predominante, cuando es sometido a presiones del orden de 90 y 160 GPa se hace metálico (12), como indicaban las medidas de reflectividad bajo presión del grupo de Ruoff. (El apéndice I recoge lo esencial de las unidades de presión, tan variadas como amplio es su campo de aplicación: No es lo mismo medir la presión de un gas enrarecido que la del centro de un planeta...) Bien, pues, medidas detalladas y recientes de las propiedades magnéticas bajo presión a bajas temperaturas han puesto de manifiesto que dichas transiciones estructurales y ópticas van acompañadas de la aparición de superconductividad. En el reciente trabajo de Hemley et al (10) se demuestra que a 93 GPa, el azufre superconductor lo es por debajo de 10.1 K, temperatura que ya era superior al valor observado ---a presión ambiente--para el niobio, y constituía pues una marca para los elementos químicos. Pero además, utilizando un magnetómetro adaptado a una celda en yunque de diamante (Diamond Anvil *Cell o DAC*) Figura 4, se observó que Tc crece linealmente con la presión hasta alcanzarse los 157 Gpa, Figura 5. Esto supone una velocidad de crecimiento de Tc notable: dTc/dP  $\approx 0.055$  K / GPa; más aun si se recuerda que para los calcógenos más pesados, la variación de Tc con P es decreciente. Recordemos que tanto Se como Te son superconductores bajo presión a las relativamente modestas temperaturas críticas de 5.6 y 7.4 K respectivamente.

El incremento de presión va acompañado en el azufre de un primer cambio estructural a una fase de celda unidad ortorrómbica centrada en las bases, mientras que a 162 GPa se produce otro cambio estructural, esta vez a la estructura —romboédrica— del  $\beta$ -polonio. Cabe señalar a este respecto, que el polonio se encuentra en el mismo grupo periódico que el azufre —grupo de los elementos calcógenos— y el que al aumentar la presión se pase a la estructura de un elemento del grupo con mayor número atómico, está en línea con las ideas de Mooser y Pearson (13) sobre incremento de la metalización al



Figura 4. Celda en yunque de diamante: Desarrollos posteriores permiten la medida simultánea de propiedades mágnéticas u ópticas así como calentar o enfriar. (Adaptado de R. Hazen: *The new alchemists*, Times Books, Nueva York (1993).



Figura 5. Diagrama de fases del azufre indicando la temperatura de transición al estado superconductor en función de la presión (occ: ortorrómbico centrado en el cuerpo). Referencia 10.

descender en un grupo periódico. En sentido contrario se observa, lógicamente, una mayor localización de los electrones, por lo que se habla de la direccionalidad de los mismos; ello se observa también claramente en el grupo del carbono, en el que el propio carbono está unido a tres o cuatro átomos como él, en grafito y diamante, respectivamente, mientras que en el estaño  $\beta$ - el índice de coordinación es 6 y en el plomo 12. Volviendo al azufre a alta presión, Figura 5, la segunda transición estructural va acompañada de un incremento de Tc de 14 a 17 K a 160 GPa, con lo que en estas condiciones se alcanza la máxima temperatura crítica —hasta ahora— para un elemento.

Cálculos recientes de la estructura de bandas citados por Struzhkin *et al*, para la interacción electrón-fonón predicen, para el azufre, una Tc de 15 K pero a una presión de 550 GPa.

Por otro lado, en el modelo BCS para acoplamiento débil --weak coupling--

$$Tc \propto \Theta_{D} \exp(-1/N(E_{f})V)$$
 {1}

donde  $\Theta_{\rm D}$  es la temperatura de Debye, N(E<sub>f</sub>) la densidad de estados en el nivel de Fermi y V un parámetro efectivo del acoplamiento electrón-fonón. El hecho de que la pendiente sea contraria entre S por un lado y Se y Te por otro, indica que las diferencias entre ellos en lo que se refiere a las propiedades superconductoras no residen simplemente en un factor de escala, proporcional a la masa, M<sup>1/2</sup>, lo que se reflejaría a través de  $\Theta_{\rm D}$  sino que debe haber diferencias en la estructura de bandas entre ellos a pesar de tener la misma estructura cristalina ortorrómbica. El problema está pues en que, si bien podía esperarse que el aumento de cualquiera de los tres parámetros diera lugar a un incremento de Tc, la realidad indica que dichos parámetros están inter-relacionados y el aumento de uno da lugar comúnmente a una disminución de los otros, a modificaciones estructurales o a ordenamientos electrónicos como las ondas de densidad de carga o de densidad de espín, antes de que suba Tc. La solución sería pues más que maximizar dichos parámetros, optimizarlos, cosa que, desafortunadamente, no es inmediata. Por ello, los nuevos superconductores han aparecido casi siempre de manera indirecta...

#### II.2. Oxígeno superconductor

Los elementos calcógenos estables son aislantes pero, como apuntábamos más arriba, como en cualquiera de los grupos de los denominados elementos representativos, el carácter no metálico va disminuyendo al crecer el número atómico. Así lo muestran los valores de la resistividad (14): Mientras que el azufre es un aislante (resistividad específica 2 x  $10^{23} \mu\Omega$ -cm), selenio (2 x  $10^{11} \mu\Omega$ -cm) y teluro (2 x  $10^5 \mu\Omega$ -cm) lo son mucho menos, si bien en los tres casos el coeficiente de variación con la temperatura es negativo, como se espera de los no metales. En el caso del polonio en cualquiera de sus dos alótropos:  $\alpha$ -Po, cúbico simple (por cierto que se trata del único elemento que adopta esta estructura) y  $\beta$ -Po (romboédrico simple, con un ángulo de 98°), se trata de un elemento esencialmente metálico, con una resistividad de  $\approx 43 \mu\Omega$ -cm, y un coeficiente de temperatura positivo.

Queda pues por considerar, en ese grupo 16, antes VI de la Tabla Periódica el oxígeno, elemento gaseoso en condiciones normales, que forma moléculas diatómicas —paramagnéticas— a temperatura ambiente y que en esas condiciones es obviamente un aislante. Sin embargo, a presiones del orden de 95 GPa el oxígeno molecular se hace metálico (15), en un proceso en el que se incrementa la reflectividad, Figura 6, y cambia el signo de la pendiente de la resistividad frente a la temperatura, función en la que, no obstante, se observa un punto singular a unos 20 K. Trabajos recientes del mismo gru-



40 GPa









Figura 6. Variación de la reflectividad del oxígeno con la presión en la célula de medida de resistividades. A 120 GPa, la reflectividad de la muestra de oxígeno es comparable a la del metal de los electrodos-esquema en d-; ref.16.

po (16) han demostrado que a unos 100 GPa, el oxígeno sólido se hace superconductor con una Tc del orden de 0.6 K; la Figura 7 muestra la variación de la resistividad con la temperatura a diferentes presiones, donde se observa la caída de la resistividad a esas



Figura 7. Variación de la resistividad del oxígeno con la temperatura a diferentes presiones (referencia 16).

temperaturas. Más aun, la transición superconductora se muestra muy dependiente del campo magnético aplicado y parece alcanzar el campo critico a unos 2000 Oersteds, Figura 8. Los elementos calcógenos, pertenecientes al Grupo VI del sistema periódico, son superconductores con arreglo a las temperaturas que se indican en la tabla I.



Figura 8. Influencia del campo magnético en la transición a 120 GPa: La superconductividad desaparece en un campo de 2000 Gauss.

Tabla I. Resistividades y temperaturas críticas de los elementos del grupo del oxígeno

Elemeņto	N.º Atómico Z	Resistividad a temp. ambiente (μΩ-cm)	Temperatura crítica Tc (K) a P (GPa)
Oxígeno	8		0.6 95
Azufre	16	2 x 10 <sup>23</sup>	10.1 93
Selenio	34	2 x 10 <sup>11</sup>	5.6 57
Teluro	52	$2 \times 10^{5}$	7.4 55
Polonio	84	≈ 43	?

#### II.3. Boro superconductor

En un "alarde de imaginación", la Naturaleza ha hecho de este elemento de número atómico cinco, y configuración electrónica  $1s^22s^2p^1$ , por lo que únicamente posee tres electrones para combinarse, uno de los más complejos en términos estructurales de todos los elementos químicos. Curiosamente, a este respecto, en ocasiones se habla de muchos compuestos de boro como "deficientes en electrones", lo que no deja de ser un eufemismo. En efecto, y ello es obvio, el boro tiene los electrones que tiene y como puede utilizar hasta cuatro orbitales, ello le permite una riquísima química tanto estructural —en la que el tema dominante en el estado elemental y en muchas de sus combinaciones es el icosaedro, Figura 9— como ácido-base (17), como en el celebrado compuesto de coordinación clásico formado por el trifluoruro de boro con el amoniaco

$$H_3N \Rightarrow BF_3 \qquad \{2\}$$

Donde el símbolo ⇒ representa un enlace covalente coordinado, en el que el nitrógeno del amoniaco aporta dos electrones y el boro un orbital vacío.



Figura 9. Plano basal y celda unidad de la estructura del  $\alpha$ -Boro, ejemplo destacado de la preeminencia del icosaedro en la química de este elemento.

Volviendo al tema que nos ocupa, la superconductividad del boro (18), cabe recordar que, de acuerdo con el modelo básico de la teoría BCS (19), que mencionábamos anteriormente, la temperatura de transición a la fase superconductora es proporcional (20) a  $\theta_D$ la temperatura de Debye —que está relacionada con las vibraciones de la red y aparece en su Teoría del calor específico de los sólidos—, a V la interacción electrón-fonón y a la densidad de estados en el nivel de Fermi, N( $\varepsilon_F$ ). Por este motivo, *los elementos ligeros*, que tienen temperaturas de Debye más altas, Tabla II, *están en principio favorecidos* a la hora de ser superconductores. Sin embargo, dado que presentan valores de NV, ecuación {1}, del orden de 0.3, las temperaturas críticas que son de esperar están en torno a los 10K. Por el contrario, los metales pesados, como Pb, Tl y Hg, que poseen elevados valores de la constante de acoplamiento, NV y bajas temperaturas de Debye, son superconductores a temperaturas más bajas. (*e.g.* Hg. Tc = 4.16 K, Pb 7.2 K).

······					
Elemento	Z	$\theta_{\rm D}$	Тс (К)	Presión	
Li	3	344	7	26 GPa	
Be	4	1440	0.026	1 atm	
			9 Filme	1 atm	
В	5		11.2	250 GPa	
C Diamante	6	2230	-		
C <sub>60</sub>			117 dopa	lo con h	
Mg	12	400	_		
Al	13	428	1.17	1 atm	
			3.6 filme	1 atm	
Si	14	645	8.5	12 GPa	
Ge	32		5.4	11.5 GPa	
Sn	50		3.7	1 atm	
			4.7 filme	1 atm	

Tabla II. Temperaturas de Debye  $\theta_D$  y temperaturas críticas Tc de algunos elementos ligeros.

El caso es que el boro elemental no es metálico sino semiconductor con una separación entre bandas para la forma  $\beta$ -B de 1.6 eV, por lo que es en realidad fotoconductor en el visible. Pero se ha estimado por Malhiot *et al* (21) que se debe hacer metálico por encima de 200 GPa.

Por lo que se refiere al aspecto estructural, en la forma  $\alpha$ -B los icosaedros están unidos por sus vértices en una estructura monoclínica, mientras que en la forma  $\beta$ -B están asociados por las caras —triangulares—. Estudios por espectroscopía Raman a 32 GPa indican (22) que el enlace intericosaédrico es más fuerte que el intraicosaédrico. Por difracción de rayos X se ha observado que a 10 GPa la forma  $\beta$ -B, romboédrica con un ángulo de 105° se transforma en otra tetragonal. Los recientes estudios (23) de la variación de la resistividad bajo presión indican que aquella disminuye de manera acusada al aumentar ésta, Figura 10; así, a unos 160 GPa la muestra comienza a presentar reflectividad, indicativa de un incipiente carácter metálico, y esta aumenta en ulterior compresión. El resultado más interesante es que a  $\approx$ 175 GPa se produce un cambio en la resistividad a temperatura ambiente de semiconductor a metálico. Las medidas de resistividad en función de la temperatura a partir de esa presión, Figura 11, mostraron, inequívocamente, la aparición de superconductividad, alcanzándose resistividad nula, Figura 12, a unos 5 K: Del conjunto de estos experimentos (22) se deduce, además que la temperatura crítica del boro aumenta de manera notable con la presión alcanzándose 11 K a 250 GPa, Figu-





Figura 10. Resistencia del boro a 300 K en función de la presión; referencia 23.



- 17 --



Figura 12. Variación de la resistencia del boro con la temperatura a 195 GPa, mostrando que la resistencia se hace efectivamente cero; referencia 23



Figura 13. Variación con la presión de la temperatura crítica del boro. A 250 GPa, Tc es ~11 K. Referencia 23

- 18 -

ra 13, con una pendiente de dTc/dP = 0.05 K /GPa. Es interesante señalar la presencia de un importante cambio de pendiente a unos ≈180 GPa, que probablemente anuncia un cambio estructural y, así mismo, que, en esas condiciones, el boro es un metal relativamente mal conductor, con una conductividad eléctrica estimada de  $\sigma_{195 \text{ GPa}} \approx 500 \text{ S cm}^{-1}$ (*c.f.*  $\sigma_{Cu (300 \text{ K})} \approx 1.6 \text{ x } 10^6 \text{ S cm}^{-1}$ . Digamos, para terminar este apartado, que en el trabajo de Eremets *et al* (23) se describen las medidas de resistividad a presiones más altas realizadas hasta ahora. Por otra parte, es interesante señalar que en el grupo del boro, antiguo grupo III del sistema periódico, Figura 2, **todos** los elementos son superconductores.

#### III. SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL ELEMENTO CARBONO

#### III.I. Superconductores moleculares $(h_x C_{60} \ y \ e_x C_{60})$

Si el siglo XX, que acaba de terminar, ha sido rico en descubrimientos científicos, dentro de la Química ello ha alcanzado niveles insospechados, sobre todo si tenemos en cuenta que ya se conocen más de ¡dieciocho millones de especies químicas! Y sería difícil, sería probablemente imposible, sería quizá fútil, tratar de establecer cuáles o, más difícil todavía, decir cuál de esas dieciocho millones es la más importante. A pesar de todo, a pesar del ADN y de la hemoglobina, del silicio y de la dopamina, de la penicilina y de la aspirina, por no citar sino unas cuantas, pocas, especies químicas muy relevantes, y aun a pesar de que la selección no es sino fruto más de gustos personales ---ciertamente que lejos de nuestro propio campo de investigación-, a pesar de todo eso, nos permitimos seleccionar al fullereno (24), C<sub>60</sub>, Figura 14, como otra de las moléculas relevantes del siglo XX y, ciertamente, aun más del siglo XXI. La razón de ocuparnos de ella en este contexto estriba en que dicha especie hábilmente manejada por un equipo multidisciplinar de los laboratorios Bell, esta a punto, si no lo ha hecho ya, de convertirse en el material superconductor de más alta temperatura crítica. Y ello por caminos que, más que inextricables son, sobre todo, inesperados: En efecto, Schön, Kloc y Batlogg (25) han imaginado un interesante dispositivo para inyectar portadores de corriente en  $C_{60}$  y hacerlo superconductor hasta temperaturas insospechadas.



Figura 14. Estructuras de  $C_{60}$  y  $C_{70}$  mostrando este último los átomos de carbono equivalentes.

El dispositivo en cuestión, un transistor de efecto de campo, (a veces llamado *FET*, acrónimo de *Field Effect Transistor*), se construye a partir de cristales de  $C_{60}$  fabricados sublimando esta especie en presencia de una corriente de hidrógeno a 600 C. Sobre esos

cristales —de unos dos mm de dimensión mayor— se hace crecer una película de óxido de aluminio —aislante— y dos electrodos de oro: la fuente —source— y el sumidero —drain— formando un canal de ~ 25 mm de longitud y de ~500 a 1000 mm de anchura. Sobre el dieléctrico se deposita finalmente el tercer electrodo, la puerta —gate—, Figura 15. Con este dispositivo es posible introducir carga en el cristal aplicando un voltaje entre fuente y puerta. Si el voltaje es positivo se introducen electrones, y huecos si es negativo. Además, la cantidad de portadores se puede modificar variando el voltaje.



Figura 15. Transistor de efecto de campo para la preparación de superconductores moleculares.

Los trabajos iniciales realizados con este dispositivo, permitieron fabricar los primeros hidrocarburos superconductores (26): pentaceno, tetraceno y antraceno dopados con electrones, así como fullerenos superconductores dopados con electrones (27):  $e_x C_{60}$ . En realidad, la existencia de fullerenos superconductores se descubrió algo antes: Trabajos de Hadon *et al* (28) mostraron que, por inserción de metales alcalinos, según el proceso clásico de preparación de bronces de wolframio y de compuestos de intercalación en el grafito, Figura 16, entre otros muchos ejemplos,

$$x (M \Rightarrow M^{+} + 1 e) + C_{60} \Rightarrow M_{x}C_{60}$$
 {3}

se conseguía conductividad metálica. Inmediatamente después se observó (29, 30) que a temperaturas moderadamente bajas se hacían superconductores y, en el caso del potasio, para la estequiometría  $K_{3}C_{60}$  se alcanzaba una Tc de  $\approx$  19 K, que hoy no parece muy alta pero que entonces resultó ser la máxima para una especie química molecular —en ocasiones impropiamente llamada *orgánica*—.

Que ese tres, subíndice del potasio es importante, se debe a la estructura electrónica de la molécula de  $C_{60}$ , Figura 17, ya que supone la ocupación media del LUMO (acrónimo de *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital molecular vacío de menor energía), que parece óptima para alcanzar la máxima Tc por medio de electrones. Cabe recordar aquí que en el caso del fullereno sólido, hay que considerar *bandas* de niveles electrónicos y, en esas condiciones, la banda procedente del LUMO estaría ocupada a la mitad. Recalquemos también, porque ello será útil después, que esa banda procede de tres niveles degenerados, o sea que en ella caben seis electrones por unidad C<sub>60</sub>.

Otro punto importante para nuestro asunto es que, obviamente, en la inserción se produce una cierta separación de las moléculas de fullereno, al igual que ocurre en el grafito. Tratando de relacionar ese incremento dimensional con la temperatura crítica se intercalaron iones isovalentes pero de tamaño creciente observándose, efectivamente, que Tc crecía, Figura 18, lo que, en un modelo BCS, se atribuye a un incremento en la



Figura 16. Intercalación de potasio en grafito; estequiometría C<sub>8</sub>K.





— 21 —

interacción electrón-fonón que acompaña a la expansión. Sin embargo ese incremento tiene un límite, lo que limita también la temperatura crítica obtenida por este camino a  $\sim$ 31 K, y el compuesto Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub> no es superconductor a la presión ambiente, aunque sí a alta presión (31), donde alcanza los 40 K de temperatura crítica.



Figura 18. Temperatura crítica de C<sub>60</sub> intercalado con metales alcalinos.

Bien pues utilizando el mencionado dispositivo FET, en su primer intento de introducir electrones, Batlogg *et al* (26) consiguieron una Tc de 11K para una "composición"  $e_{\sim 3.5}C_{60}$ . Más recientemente, cambiando el signo del voltaje, y pasando a introducir huecos electrónicos en la banda de valencia, consiguieron una Tc de 52 K, la más alta *hasta entonces* para un superconductor molecular, para la "composición"  $h_{\sim 3.5}C_{60}$ . Teniendo en cuenta que la banda de valencia procede de los diez niveles HOMO, Figura 17, podría pensarse que, al igual que en el caso electrónico antes descrito en la banda LUMO, la máxima Tc se alcanzaría para una "ocupación" de huecos a la mitad, o sea  $h_{\sim 5}C_{60}$ ; ello no es así y para esa concentración de huecos Tc es prácticamente cero, Figura 19. En todo caso, resulta extremadamente interesante poder cambiar la concentración —iy el signo! de los portadores en un margen tan amplio, de más de siete unidades, y mantener la superconductividad, modificando Tc, lo que abre grandes posibilidades de análisis teórico de la superconductividad en este tipo de materiales.

Cabría pues pensar que se había alcanzado el límite de Tc para los fullerenos con esos 52 K. Nada más lejos de la realidad; como indica R.F. Service (32) comentarista de la revista *Science* en un artículo que acompaña a la última publicación de Schön, Kloc y Batlogg (33), estos tenían aun un buen naipe en la manga...: Combinar el efecto de la expansión reticular de  $C_{60}$  con la inserción de huecos por medio del FET. La dificultad en esta parte del trabajo ha estado, al parecer, en encontrar la especie que actúa de cuña o separador de las moléculas de  $C_{60}$ . Tras abundantes intentos y notable esfuerzo, resulta que dos compuestos tan, quizá, inesperados como cloroformo, HCCl<sub>3</sub>, y bromoformo, HCBr<sub>3</sub> son capaces de expandir la red cristalina del  $C_{60}$ , y así, tras la introducción de huecos, se ha alcanzado la, hasta ahora, *más alta* temperatura crítica, Figura 20, para superconductores moleculares de, nada menos que ¡117 K!.

- 22 -



huecos/electrones por molécula de C<sub>60</sub>

Figura 19. Temperatura crítica frente a las concentraciones de huecos [h] o electrones [e] en  $C_{60}$  dopado o intercalado.



## Temperatura K

Figura 20. Influencia de la inserción de moléculas de diferente tamaño en Tc; referencia 27.

Destaquemos que temperaturas de menos de la cuarta parte de esta (34), los  $\sim 29$  K de La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, dieron lugar a casi una revolución en Física y Química del estado sólido en los años ochenta del pasado siglo. Una vez más, un descubrimiento, pero esta vez no fortuito, sino planeado con maestría, abre más puertas que las que parece y el procedimiento de inyección de electrones y huecos por medio del FET ofrece inmensas posibilidades de desarrollo de materiales superconductores moleculares. En la Figura 21 se compara la evolución de Tc con la expansión reticular tanto por inserción de defectos electrónicos, e y h con el FET y la de electrones con inserción de metales. Una extrapolación lineal indica que temperaturas críticas del orden de la temperatura ambiente se podrían (¿quizá?) alcanzar combinando los huecos con una expansión suficiente de la red, siempre que ello no de lugar a otros cambios. En todo caso, los 140 o 150 K a la presión ambiente parecen fácilmente accesibles y solo requerirían una expansión adicional de ~1 %. Si esos materiales bajo presión dan temperaturas críticas aun más altas está por ver... Pero ciertamente los fullerenos acaban de abrir, de la mano de Schön, Kloc y Batlogg, un nuevo capítulo en la Ciencia de Materiales superconductores que invita a dejar volar la imaginación...



Figura 21. Superconductividad en  $C_{60}$  dopado con electrones o huecos. Influencia del parámetro cristalino en Tc; cortesía Dr. Battlogg (ref. 22)

#### III.2. Nanotubos de carbono superconductores

Tras el descubrimiento de un procedimiento de fabricación del  $C_{60}$ , y de los fullerenos en general (35), un estudio minucioso (36) —microscópico— de los electrodos entre los que un arco voltaico, en una atmósfera adecuada, da lugar a fullerenos, permitió a Sumio Ijima descubrir los nanotubos de carbono, Figura 22, que constituyen una nueva forma alotrópica de dicho elemento. Una descripción elemental de los nanotubos sería la de una porción de grafito cerrada sobre sí misma, esto es, cada capa de carbono —que cuando presenta la estructura del grafito recibe el nombre de *grafeno*— cerrada sobre sí misma y todas esas capas concéntricas.



Figura 22. Micrografía electrónica de nanotubos de carbono de distintos espesores: a) 67 A; b) 55 A; c) 65 A. Ref.36; cortesía Dr. Ijima.

Tras los nanotubos de carbono se han descubierto el mismo tipo de estructuras en otros materiales y ha surgido con bastante fuerza una denominada *nanociencia* que trata de los *nanomateriales* y de la que no es este el lugar ni el momento de ocuparnos. Pero, en el contexto de la superconductividad, es obligado mencionar que recientemente se han preparado nanotubos monopared, esto es en lugar de varias paredes concéntricas, simplemente una, Figura 23, lo que recibe el nombre de *SWNT* acrónimo de la denominación en inglés: *Single Walled NanoTube;* de ellos, algunos son muy delgados —finos—.



Figura 23. Representación esquemática de un nanotubo monopared.

— 25 —

De hecho, hace algo menos de un año, de manera simultánea e independiente, dos grupos de investigación, uno en China (37) y otro en Japón (38), han conseguido preparar el más pequeño nanotubo monopared posible. En el primer caso, eso se ha conseguido tras la inserción Figura 24 de tripropil amina {N-(CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}en un fosfato de aluminio poroso, AlPO<sub>4</sub>-5 —una "*cuasi-zeolita*" sintética de tamaño de poro pequeño y bien definido (0.73 ± 0.01 nm)— que posteriormente se piroliza y, por último se disuelve el fosfato y el material resultante se observa en el microscopio electrónico de alta resolución, Figura 25.



Figura 24. a) Esquema de la presencia de nanotubos en el fosfato de aluminio de tipo zeolitico; b) absorción por el nanotubo de luz polarizada perpendicularmente al eje c —arriba— y no absorción de luz polarizada paralela al eje c; ref. 37.



Figura 25. Micrografía de alta resolución en la que se observan nanotubos monopared (T y flechas) junto con regiones de grafito (G); ref. 37.

En el trabajo de Ijima, Figura 26, la preparación se hizo en el arco eléctrico.



Figura 26. Micrografía electrónica de alta resolución de un nanotubo de 4 A de diámetro dentro de otro nanotubo multipared de 180 A; ref. 38.

Bien pues el equipo de Hong-Kong (39), ha puesto de manifiesto, por medio de delicadas y complejas medidas de efecto Meissner, la presencia de superconductividad en dichos SWNT de 4 A de diametro. La temperatura crítica estimada es nada menos que 15 K. Cabe señalar que el grupo de Marvin Cohen en Berkeley (Ca-USA), había predicho (40) la existencia de superconductividad en los nanotubos.

#### III.3. Superconductividad en los restantes alótropos del elemento carbono: ¿Diamantes superconductores?

Acabamos de ver que las dos fases de carbono más recientes, fullerenos y nanotubos se hacen superconductoras a temperaturas bastante altas y, en el caso del  $C_{60}$ , tremendamente altas. Cabe pues preguntarse por las otras fases mucho antes, y mucho más, cono-

cidas que estas: nos referimos, claro está a grafito y diamante. Como es bien sabido, el primero de estos es un *semimetal*, un semiconductor que prácticamente no tiene separación entre la última banda ocupada y la primera vacía, las que más arriba hemos denominado bandas HOMO y LUMO respectivamente que, a temperatura ambiente, incluso solapan y el grafito es un conductor apreciable. También hemos indicado que el grafito forma compuestos de intercalación (41), Figura 16; bien pues alguno de ellos, como el  $C_8K$  es superconductor con temperaturas del orden de 1 K. Queda pues saber qué ocurre, a este respecto, con la célebre forma diamante del elemento carbono, Figura 27.



Figura 27. Estructura del diamante.

A la presión ordinaria el diamante es un aislante, en consonancia con su estructura cristalina tetraédrica y la elaborada covalencia de sus enlaces dirigidos. La separación entre bandas es alta, 5.4 eV. Y, por su naturaleza aislante, el coeficiente de variación de la resistividad con la temperatura es negativo, por lo que, enfriando, las cosas van a peor a efectos de conductividad. No obstante, si seguimos las ideas de Bernal y Abrikosov, al densificar el diamante cabría la posibilidad de hacerlo superconductor. El primer problema que se plantea, sin embargo, desde el punto de vista experimental es, dada la (¡máxima!) dureza que el diamante presenta, cómo y con qué se alcanzaría a ejercer presiones suficientemente elevadas hasta el punto de transformarlo en otra fase. La que se denomina genéricamente post-diamante. En el caso de sus congéneres del grupo 14 (ex-IV) de la Tabla Periódica, que a la presión y temperatura ordinarias poseen su misma estructura, y que son sensiblemente más blandos, y semiconductores, (Separación entre bandas Si: 1.107 y Ge: 0.67 eV), se sabe que a elevadas presiones se transforman a la estructura del  $\beta$ -Sn, con índice de coordinación 6 y se hacen superconductores a 12 GPa el silicio con una Tc de 8.5 K, y a 11.5 GPa el Ge con Tc de 5.4 K. También se sabe que el carburo de silicio, SiC, carborundo (42), que es, por cierto, el único carburo isoestructural con la blenda, que tiene en realidad la misma estructura que el diamante y es intermedio en la serie Si  $\Rightarrow$  SiC  $\Rightarrow$  C, se convierte (43) a una estructura tipo cloruro sódico –también con índices de coordinación seis- a elevadas presiones (~100 GPa). De manera que ha habido dos enfoques para el estudio de las fases de alta presión del diamante:

\* Extrapolación de las propiedades observadas en los carburos de estructura cloruro sódico restándoles el volumen molar del correspondiente metal. Aquí se predice (44) que el candidato más probable a la fase post-diamante tendría una estructura cristalina formada por carbonos hexacoordinados, que aparecería por encima de 1-2 TPa (recordemos que esto es del orden de 1-2 x 10<sup>3</sup> G Pa, o sea unos  $\approx 1 -2 x 10^4$  Tm/cm<sup>2</sup>, y que se estima que la presión en el centro de la Tierra es del orden de 365 Gpa; aproximadamente la...; sexta parte!).

\*\* Cálculos de modelización (45), que predicen una serie de fases:

C (Diamante)  $\Rightarrow$  (1.2 TPa)  $\Rightarrow$  Cúbico centrado en el cuerpo {[BC-8]}  $\Rightarrow$  1.9 TPa  $\Rightarrow$  Cúbico simple (SC-1, monoatómico)  $\Rightarrow$  3.0 TPa  $\Rightarrow$  Cubico simple (con cuatro átomos por celda unidad).

Cabe señalar que, de éstos últimos, los realizados ab initio por medio de dinámica molecular en la denominada Aproximación de la Densidad Local (LDA de su acrónimo en inglés: Local Density Approximation) indican (46) que la estructura diamante es estable hasta  $\approx 1.1$  TPa, cuando se convierte en metaestable en detrimento de otras fases como las citadas BC8 y SC1; a pesar de ello, elevadas energías de activación impiden que el diamante se transforme efectivamente en ellas y ese estado de inestabilidad local perdura hasta los ≈3.0 TPa, cuando se formaría a una fase metálica hexacoordinada (SC-4), lo que efectivamente coincide con la extrapolación experimental desde el SiC, y que conlleva una contracción de volumen en torno al 6%. Como indican Scandolo et al (46), no se excluye que la fase diamante ----ide prepararse!---- se transformase en las termodinámica-mente estables entre 1.1 y 3 TPa, si bien en tiempos largos... A este respecto, dichos autores recuerdan que aunque el diamante es metaestable con relación al grafito a la presión ambiente, en la práctica no se transforma en él ---los poseedores de diamantes pueden estar tranquilos!— debido precisamente a la elevada energía de activación. También señalan estos autores que, aunque apasionante la búsqueda, las posibilidades de alcanzar esas presiones son por ahora remotas, excepto, quizá, en condiciones de ondas de choque (46), ver mas adelante.

Podemos pues concluir esta sección diciendo que diamantes superconductores de momento no parece que se puedan preparar pero, al menos, hay ciertas esperanzas acerca de una fase metálica que por otra parte se predice extremadamente dura y con un volumen molar de  $\approx 1.7$  cm<sup>3</sup>/At.gr, del orden de la mitad del del diamante. Por último, dicha fase, que por ahora aparece como posible pero poco probable, presentaría enlaces tricéntricos carbono-carbono (45): una novedad absoluta en la química de este elemento...

#### IV. ¿HIDRÓGENO SUPERCONDUCTOR?

Es notorio que el hidrógeno es el más ligero de los elementos químicos. Un átomo tan sencillo como el formado por un protón y un electrón, lo que da una configuración electrónica

H [1]: 1s<sup>1</sup>

- 29 ---

podría parecer poco interesante a casi todos los efectos. Sin embargo, para empezar, el hidrógeno es el más abundante de los elementos químicos del universo, del que constituye nada menos que el 90 % de sus átomos, y presenta una química extremadamente variada e interesante y muy abundantes aplicaciones (47). Más aun, el hidrógeno se encuentra en forma diatómica molecular con una respetable energía de enlace ( $432.00 \pm 0.04 \text{ kJ/mol}$ ), sensiblemente mayor que la de otro importante enlace, el enlace carbono-carbono característico del diamante (345.6  $\pm$  0.1), por lo que no sorprende que así, en forma de dihidrógeno,  $H_2$ , se encuentre en los tres estados de la materia; y tampoco sorprende que en esos tres estados sea un aislante eléctrico, incluyendo el sólido obtenido al enfriar por debajo de 20 K. Sin embargo, E. Wigner, Premio Nóbel de Física en 1936, predijo que a "presiones suficientemente elevadas" se haría metálico, y el valor de esas presiones suficientemente elevadas ha ido cambiando con el paso del tiempo al mejorar los métodos de simulación. Trabajos recientes (48) indican que, a unos 340 GPa, el hidrógeno debe transformarse en semiconductor de nula separación entre bandas ("gapless semiconductor") o semimetal, con la estructura del diamante e índice de coordinación cuatro; a 640 GPa adoptaría una estructura cúbica simple (metálico) con índice de coordinación seis y a unos 900 GPa (inueve millones de atmósferas!), presentaría una estructura cúbica centrada en el cuerpo con índice de coordinación ocho (49), como, por ejemplo, el potasio. El hidrógeno metálico se presume componente fundamental de Júpiter y otros planetas gigantes y estrellas en los que actuaría como una gigantesca dinamo generando intensos, inmensos, campos magnéticos, por lo que su estudio es de gran interés en astrofísica -así como en climatología y ciencias atmosféricas, pues parece que el campo magnético solar influye, por medio de un complejo mecanismo en el que interviene la capa de ozono, en el clima de la Tierra. Pero es que además, una predicción de Neil Ashcroft (50) sugiere que el hidrógeno podría ser superconductor de alta temperatura, lo que indudablemente contribuiría al interés de sus propiedades magnéticas. El propio Ashcroft revisó recientemente la información experimental existente en este terreno (51) mostrando que hasta entonces, no se había alcanzado el estado metálico. Y trabajos posteriores (48, 52, 53) indican que al menos hasta 342 GPa, la máxima presión conseguida hasta ahora sobre hidrógeno (54) en las citadas celdas en yunque de diamante el hidrógeno sigue siendo aislante.

Sin embargo, es posible conseguir presiones mucho más elevadas por medio de ondas de choque en un cañón de gas, dispositivo desarrollado por Nellis *et al* en el Lawrence Livermore Laboratory en la Universidad de California en Berkeley. En dicho sistema, se aplica sobre un gas inerte encerrado en un largo tubo la presión producida en una explosión controlada de pólvora. Dicho gas impulsa un proyectil de unos cuatro kilogramos que se hace llegar sobre la muestra de hidrógeno situada en el blanco, entre dos láminas de alúmina y en el que se han situado, además, cuatro electrodos que permiten determinar la resistividad de la muestra en el curso de la propagación de la onda de choque en el hidrógeno, por el conocido método de van der Paw (55). Cabe señalar que la longitud del tubo es de unos doce metros y que el proyectil alcanza velocidades de hasta 30 000 Km./ hora. En estos experimentos se consigue someter a la materia, en fracciones de tiempo del orden de la millonésima de segundo, a presiones de más de un millón de atmósferas y temperaturas de miles de grados, dependiendo de las características del material en estudio que puede multiplicar su densidad hasta diez veces.

En los experimentos de Nellis *et al* (56), si bien no se alcanza realmente un sólido cristalino, se ha observado, Figura 28, que la resistividad del hidrógeno líquido molecular, disminuye muy marcadamente entre 0.9 y 1.4 Mba, para hacerse constante e igual a unos  $5 \times 10^{-4}$  ohm-cm, un valor típico de los metales líquidos a partir de esta presión y hasta los 1.8 Mba, máxima presión obtenida en este tipo de experimentos, cuya temperatura se estima en los 3.000 K. La presión experimental de metalización del hidrógeno se sitúa



Figura 28. Metalización del hidrógeno a elevadas presiones.

pues en 1.4 Mba, esto es 1.4 millones de atmósferas a la temperatura de 3.000 K. Obviamente a temperaturas distintas dicha presión sería diferente.

Dado que la temperatura del experimento, 3000 K, es relativamente baja, el hidrógeno permanece en el estado molecular y los electrones de conducción saltan de una molécula a otra en una conductividad que prácticamente no cambia al seguir aumentando la presión (57). Se había predicho que, una vez obtenido, el hidrógeno metálico sería (meta-)estable al volver a la presión ordinaria e incluso se había especulado —un poco arriesgadamente y un mucho *sensacionalísticamente* (?)— con la fabricación de vehículos: Aviones, coches, trenes (?) de hidrógeno metálico... que se suponían extremadamente ligeros. Sin embargo, en las condiciones del experimento del *LL laboratory* la duración del hidrógeno metálico es efímera, y solo permanece en una pequeñísima fracción de segundo: una pequeña parte de la ya muy pequeña duración de la propagación de la onda de choque...

A pesar de ello, haber conseguido hidrógeno metálico no deja de ser un magnífico *tour de force*, comparable cuando menos a la síntesis del diamante realizada en los años cincuenta del siglo veinte (58).

#### V. MAGNETISMO Y SUPERCONDUCTIVIDAD: HERMANOS SEPARADOS

#### V-1. Generalidades

De entre los muchos aspectos interesantes que presentan los materiales superconductores, hay uno particularmente relevante desde el punto de vista conceptual y que ha dado lugar a dilatada polémica es el de la (¿imposible?) coexistencia de superconductividad y magnetismo. En un artículo, hoy clásico, de Ginzburg (59) se argumentaba que ambos fenómenos de orden electrónico eran incompatibles y que el orden magnético, de aparecer, daría lugar a la ruptura de los pares de Cooper y, consecuentemente a la desaparición de la superconductividad. Sin embargo, se han encontrado diferentes materiales, entre los que destacan algunas de las denominadas fases de Chevrel, como DyMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> en las que a temperaturas muy bajas coexisten superconductividad con Tc de 1.7 K y un orden antiferromagnético de los electrones de los iones disprosio, que se ordenan a 0.4 K. Ello no obstante, hay otros casos en los que el ordenamiento magnético destruye la superconductividad. Eso ocurre, por ejemplo (60, 61) en el compuesto análogo de holmio, HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, Figura 29, donde tras alcanzarse el estado superconductor a Tc<sub>1</sub> = 2.2 K, se produce orden ferromagnético en los holmios a Tm = 0.79 K y la superconductividad se destruye a Tc<sub>2</sub> = 0.75 K. Se ha encontrado un comportamiento parecido en el compuesto ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>, de estructura muy diferente, en el que Tc<sub>1</sub> = 8.7 K y el ferromagnetismo que aparece a Tc<sub>ferro</sub> = 0.9 K, también destruye el estado superconductor (62).



Figura 29. Superconductividad reentrante en DyMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>; ref 61.

Las fases de Chevrel, junto con aquellas otras estructuras en las que coexistían iones magnéticos y electrones que llegaban a ordenarse en el estado superconductor, pero suficientemente alejados en la estructura como para no interaccionar de manera inmediata, dieron pues mucho "juego" en los años setenta por sus interesantes propiedades magnéticas y superconductoras e incluso se acuñó el término (quizá no muy afortunado) de superconductividad reentrante cuando se producía el fenómeno que hemos descrito para el HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>.

#### V-2. El caso del hierro

Es mas que probable que cuando se pregunta a alguien por un metal la primera respuesta sea: *el hierro*. Efectivamente, además de dar su nombre a una de las fructíferas épocas prehistóricas, "La Edad del Hierro", este elemento, de número atómico 26, es bien conocido por su amplia utilización, bien solo, bien aleado con muy diversos elementos en los aceros, en multitud de actividades de la vida diaria: mecánica, construcción, *instrumen-talia*, casi cualquier actividad humana —incluyendo las biológicas en, por ejemplo la hemoglobina o el citocromo como portador de oxígeno o de electrones respectivamente. De entre sus muchas e interesantes propiedades, el magnetismo de este elemento y de muchos de sus compuestos es proverbial y, dada la constitución del núcleo terrestre, en gran medida férreo, las propiedades magnéticas del hierro son de trascendental conocimiento en geociencia. Dada la intensidad de las interacciones magnéticas entre los átomos de hierro en el estado elemental, y en vista de lo expresado en párrafos anteriores, parece poco realista pretender la existencia de un estado superconductor en el hierro. Y sin embargo...



Figura 30. Celdas unidad correspondientes a las diferentes estructuras del hierro: a: cúbica centrada en el cuerpo (ccc); b: cúbica compacta (cc); c: hexagonal compacta (hc).

El cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre, tras el aluminio entre los metales —y oxígeno y silicio entre los elementos que no lo son ¡en condiciones normales!—, el hierro cristaliza, hasta los 906 C en una estructura cúbica centrada en el cuerpo Figura 30, en la que es ferromagnético hasta 768 C, cuando se hace paramagnético, Figura 31; de 906 C a 1401 C es cúbico centrado en las caras, Figura 30, e, infrecuentemente,



Figura 31. Diagrama de fases del hierro, adaptado de la referencia 66.

a esta temperatura vuelve a ser cúbico centrado en el cuerpo, pero no vuelve a ser magnético, para fundir a 1.535 y alcanzar el punto de ebullición a 2.750 C a la presión atmosférica. Bajo presión, sin embargo, el hierro se hace hexagonal compacto (63, 64), Figura 30, y existen predicciones de que en esas condiciones, aunque posiblemente es débilmente antiferromagnético, se hace superconductor (65) por debajo de 2 K a una presión superior a 10 GPa, Figura 31. Aunque por ahora no se conoce el mecanismo de la superconductividad, esto es lo que mantiene unidos los electrones en los pares de Cooper, hay sugerencias acerca de que podría ser de origen magnético (66).

#### V-3. La presión en la síntesis de superconductores magnéticos: "ruteno-cupratos"

La irrupción de los superconductores de alta temperatura, como el  $YB_2Cu_3O_7$  supuso, precisamente la "aparición" de una estructura cristalina, Figura 32 en la que efectivamente coexisten iones magnéticos, casi toda la familia de los elementos de las tierras raras, que sin embargo no muestran superconductividad reentrante. El posible orden —antiferromag-



Figura 32. Estructura del "Ybacuo"

nético— de los electrones de los elementos TR tiene lugar de manera prácticamente independiente de las propiedades superconductoras, de ahí que se haya dicho que *el único papel que aquellos juegan es estructural*. Sin embargo, de entre la auténtica foresta de substituciones en el celebrado Ybacuo (1, 67), cabe destacar la existencia de unos denominados "cuprato-rutenatos", de fórmula (68) general  $RuSr_2TRCu_2O_8$ , en la que TR representa un elemento de las tierras raras en estado de oxidación trivalente, *e.g.*. Gd<sup>3+</sup>, en los que aparece de manera clara —aunque compleja— la coexistencia de magnetismo y superconductividad. La estructura cristalina de estos compuestos, Figura 33, deriva de la del

Ybacuo, cambiando en este los denominados *cobres de las cadenas*, en coordinación plano-cuadrada, [Cu-O<sub>4</sub>] por octaedros [Ru-O<sub>6</sub>]. Si atendemos a los estados de oxidación habituales de estos elementos, y a los diferentes índices de coordinación —representa-dos por superíndices anteriores en números romanos, siguiendo el modelo de Muller y Roy (69)— podemos representar la fórmula de estos compuestos de la manera siguiente:

 $({}^{\rm VI}Ru^{5+})({}^{\rm XII}Sr^{2+})({}^{\rm VIII}TR^{3+})({}^{\rm v}Cu^{2+})_2({}^{\rm II}O^{-2})_8$ 



Figura 33. Estructura del "Ruteno-cuprato de gadolinio".

Es bien conocido, sin embargo, que los cupratos superconductores se pueden describir como una estructura formalmente compuesta de tres partes (70): La **región superconductora**, esencialmente formada por los planos cobre-oxígeno, bases de las pirámides cuadradas [Cu-O<sub>5</sub>]; el **esqueleto perovskita**, aquí formado por los poliedros [Sr-O<sub>12</sub>] y [TR-O<sub>8</sub>] y la **reserva de carga** que, en este caso, son los planos de las bases de los octaedros [Ru-O<sub>6</sub>]. Pero además, para que se produzca superconductividad, hace falta que parte del cobre esté oxidado por encima de dos, lo que en otro tipo de lenguaje se describe diciendo que debe haber huecos electrónicos en la banda de conducción. En el caso del Ybacuo, para la composición estequiométrica habitual, CuBa<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, hay efectivamente

cobres en estados de oxidación dos y tres:  $2Cu^{2+} + Cu^{3+}$ ; en el caso del ruteno-cuprato, se supone que existe un proceso de "auto-dopado" entre rutenio y cobre que se puede representar como un equilibrio

$$\operatorname{Ru}^{5+} + \operatorname{Cu}^{2+} \Leftrightarrow \operatorname{Ru}^{5-n} + \operatorname{Cu}^{2+n}$$

que controlaría el número de huecos y, consecuentemente, la temperatura crítica de estos superconductores, sin para ello tener que modificar el contenido en oxígeno, como es el caso en los cupratos habituales. Si ahora nos ocupamos de las configuraciones electrónicas de los diferentes iones que pueden contribuir, en este caso, al momento magnético, tendremos las siguientes:

La Figura 34 muestra la evolución de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) en función de la temperatura en el caso del correspondiente compuesto de gadolinio. Puede observarse que, al disminuir la temperatura, la susceptibilidad crece ligeramente para, a partir de unos 135 K, aumentar de manera muy marcada y alcanza un máximo, lo que se atribuye a la interacción magnética de los iones rutenio en los octaedros del plano basal de la estructura (28). Posteriormente, al seguir enfriando, ( $\chi$ ) pasa por un segundo máximo de mucha menor intensidad, en torno a los 35 K y, acto seguido, la susceptibilidad decrece para hacerse negativa, lo que se atribuye a las propiedades superconductoras del material (64).



Figura 34. Evolución de la susceptibilidad magnética del "Ruteno-cuprato de gadolinio" frente a la temperatura

- 36 ---

Obviamente, esta interpretación cualitativa plantea más preguntas de las que resuelve y, para empezar, puede uno inquirir acerca de si las interacciones de los rutenios son ferromagnéticas (FM) o antiferromagnéticas (AFM) y sobre todo, ¿cómo es posible que se presente superconductividad a tan altas temperaturas en presencia de tales interacciones magnéticas?, recordemos a este respecto lo que decíamos más arriba acerca de la superconductividad reentrante y demás problemas de compatibilidad entre magnetismo y superconductividad. Preguntas no menos interesantes son ¿qué ocurre con las propiedades magnéticas de los iones cobre y gadolinio? Por lo que se refiere a este último caso, los momentos de la tierra rara se ordenan a temperaturas muy bajas  $\leq 5$  K y el campo resultante, que se puede estimar a partir de las medidas de magnetización es pequeño. En cuanto al cobre, su papel magnético está tan diluido en este caso como en el del Ybacuo y demás cupratos superconductores: en efecto, los momentos de los iones cobre (II: d<sup>9</sup>) se acoplan (71) de modo AFM por interacciones de supercambio entre vecinos más próximos en los planos cobre-oxígeno. A su vez, estos planos se acoplan de modo AFM a lo largo del eje c; por ello, no impiden el desarrollo de propiedades superconductoras, tal y



Figura 35. Parte del diagrama de difracción de neutrones de  $RuSr_2GdCu_2O_8$  a 16 K y a 150 K. Obsérvese la presencia de picos magnéticos a baja temperatura que, por encima de 150 K —círculos blancos— desaparecen en la transición AFM  $\Rightarrow$  pM. La curva inferior es la diferencia entre las obtenidas a las dos temperaturas. Referencia 72.

como pasa en la fase de Chevrel Dy $Mo_6S_8$  ya citada. Queda pues el más complejo problema del acoplamiento magnético de los iones rutenio. Trabajos recientes de Linn *et al* (72) por medio

de difracción de neutrones, Figura 35, han puesto de manifiesto la existencia de un acoplamiento **antiferromagnético** de los espines de los iones rutenio y gadolinio a lo largo del eje c, Figura 36.



Figura 36. Estructura magnética de los iones rutenio y gadolinio en RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ref. 68.

No obstante, los espines de los iones rutenio no parecen estar perfectamente alineados y ello da lugar al interesante fenómeno de "*canteo*", Figura 37, de los espines fuera de dicha orientación. Ello podría deberse a la existencia de una cierta inclinación de los ejes de los octaedros. Lo que aun no está claro es la magnitud de esa inclinación de los octaedros, y por tanto del ángulo de canteo; por ello no se puede calcular teóricamente el valor del momento ferromagnético residual resultante. Éste se ha estimado, sin embargo, a partir de las medidas de magnetización, y resulta ser del orden de 0.1 µB para el rutenio. Precisamente, el que dicho momento sea tan pequeño permite la coexistencia de magnetismo y superconductividad en la mencionada familia de compuestos. Cabe señalar además que el orden antiferromagnético de los iones gadolinio se presenta a temperaturas mucho mas bajas,  $T_N = 2.5$  K. También, al ser AFM no impide el mantenimiento de las propiedades superconductoras, por lo menos hasta las temperaturas más bajas estudiadas,  $T \leq 1.3$  K.

Podemos indicar antes de terminar esta sección, que una de nuestras principales aportaciones a este trabajo ha sido la preparación, a altas presiones y altas temperaturas de la mayoría de los miembros de la familia con las diferentes tierras raras. En efecto, a la presión atmosférica no es posible preparar mas que dos miembros de la misma. Y en la actualidad se conocen, gracias sobre todo al trabajo de nuestro grupo de investigación, no menos de diez, si bien no todos totalmente puros (73, 74).



Figura 37. Representación esquemática del canteo de los espines de los iones rutenio en la estructura de  $RuSr_2TRCu_2O_8$  fuera del eje c

#### VI. A MODO DE CONCLUSIÓN

Los párrafos que anteceden, pretenden dar una visión somera de los últimos avances en materiales superconductores, en particular los hallazgos, y los intentos de encontrar, nuevos superconductores. Razones de tiempo –y algo también de espacio, nos han impedido ocuparnos de otros nuevos capítulos de este apasionante mundo: CsI, MgB<sub>2</sub>.... Ocasiones habrá, esperamos, de hacerlo en el futuro.

Este, como los demás campos de la Ciencia —si se nos permite la *boutade*— no ha hecho más que empezar. A pesar de lo cual, el progreso es manifiesto y, en los últimos diez años, la búsqueda y encuentro de materiales superconductores es una actividad en plena efervescencia en la que continuamente aparecen sorpresas y descubrimientos no casuales que, como el de la "superconductividad por inyección en fullerenos", ponen las fronteras de la Ciencia un poco más allá: ¿Hasta cuando? ¡Hasta siempre!

#### VII. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis colegas, colaboradores, alumnos y amigos sus contribuciones a lo largo del tiempo en el campo de los materiales superconductores. Muchos están citados en la bibliografía. Otros tantos, o más incluso, son recordados y agradecidos en estas líneas.

— 39 —



Apéndice II
Principales Unidades de presión y sus equivalencias
Kg/cm <sup>2</sup>
- A Reg & WASA
Atm $(1 \text{ Kg/cm}^2 <> 0.9678 \text{ atm})$
bar (1 bar <> 0.9869 atm); 1 Kilo (10 <sup>3</sup> ) bar ~ 1 Tm/cm <sup>2</sup>
1 Mega (10 <sup>6</sup> )bar ~ 1 000 Tm/cm <sup>2</sup>
Pascal (Kg-m/s <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> $>$ N/ m <sup>2</sup> $>$ Kg/m s <sup>2</sup> $>$ 0.000 986 atm)
N <> Newton :Kg-m/s <sup>2</sup>
1 bar ↔ 10 <sup>5</sup> Pa
1 Kbar $> 10^8$ Pa $\Rightarrow$ 10 Kbar $> 10^9$ Pa $> 1$ GPa
Giga (10°) Pascal ∞ 986 923. 266 atm
1 GPa ≈10 Kbar
100 GPa 🖛 1 000 Kbar
400 GPa = 4 000 Kbar = 3 947 693 066. 864 atm

— 41 —

### VIII. BIBLIOGRAFÍA.

- (1) C.P. Poole, H.A. Farach & R.J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, p 65 (1995).
- (2) M. A. Alario y Franco & J.L. Vicent, Superconductividad. Eudema, Madrid (1991).
- (3) A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP 18 1399 (1963).
- (4) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gaao, Z.J. Huang & Y.Q. Wang, Phys. Rev. Lett. 58, 405 (1987).
- (5) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gaao, & Z.J. Huang, Science, 235 567 (1987).
- (6) M.K.1 Wu, J.R. Asburn, C.J. Torn, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huasng, Y.Q. Wang & C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- (7) T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava, & S.M. Zahurak, Phys. Rev B 35, 7137 (1987).
- (8) M. A. Alario y Franco: " De superconductores y otros materiales", Real Academia de Ciencias, Madrid, 1993.
- (9) C.P. Poole, Jr. Handbook of superconductivity, Academic Press, Nueva York, 2000.
- (10) V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, H.Mao & Y. Timofeev, Nature 390382 (1997).
- (11) F.A. Cotton & G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Edition, John Wiley, Nueva York 1975 o en ediciones posteriores.
- (12) H. Luo, S. Desgreniers, Y.K. Bohra & A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett* .67, 2998 (1991). H. Luo, R.G. Greene & A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 71 2943 (1993).
- (13) E. Mooser & W.P. Pearson, Acta Cryst. 12, 1015 (1959).
- (14) F.A. Cotton & G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Edition, John Wiley, Nueva York 1975 p 427.
- (15) Y. Akayama et al, Phys. Rev. Lett 74, 4690 (1995).
- (16) K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Eremets & K. Amaya, Nature 393, 767 (1998).
- (17) N.N. Greenwood & E.J. Earnshaw, Chemistry of the elements, John Wiley Nueva York, 1979. .
- (18) T.H. Geballe, Science, 293, 223 (2001).
- (19) J. Bardeen, L.N. Cooper & J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- (20) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, J. Wiley, Nueva York, 7ª Edición, (1996) p355.
- (21) C. Malhiot, J.B. Grant, A. K. McMahan, Phys. Rev B 42 9033 (1990).
- (22) N. Vast et al, Phys. Rev. Lett 78 693 (1997).
- (23) M.I. Eremets, V.V. Struzhkin, H. Mao & R.J. Hemley, Science 293 272 (2001).
- (24) H. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl & R.E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).
- (25) J.H. Schön, Ch. Kloc & B. Batlogg, Nature 408, 549 (2000).
- (26) J.H. Schön, Ch. Kloc, R.C. Haddon, & B. Batlogg Science 288, 656 (2000).
- (27) J.H. Scön, Ch. Kloc & B. Batlogg, Nature 408, 549 (2000).
- (28) R.C. Haddon et al, Nature 350, 320 (1991).
- (29) A.F. Hebbarrd et al, Nature 350, 600 (1991).
- (30) K. Tanikagi et al, Nature 352, 222 (1991).
- (31) T.T.M. Palstra et al , Solid State Comm, 93, 327 (1995).
- (32) R.F. Service, Science 293, 1570 (2001).
- (33) J.H. Schön, Ch. Kloc, R.C. Haddon, & B. Batlogg, Science Express 30/IX/2001.
- (34) J.G Bednorz & K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- (35) W. Krästchmer, L.D. Lamb, F. Kostiropoulos & D.R. Huffman, Nature, 318, 162 (1990).
- (36) S. Ijima, Nature, 354 56 (1991).
- (37) N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li & J.S. Chen, Nature, 408, 50 (2000).
- (38) L. Quin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto Y. Ando & S. Ijima, Nature, 408, 50 (2000).
- (39) Z. K. Thang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan & P. Sheng, Science, 292, 2462 (2001).
- (40) L.X. Benedict, V.H. Crespi, S.G. Louie, & M.L. Cohen, Phys. Rev. B 52, 14935 (1995).
- (41) D.E. Nixon & G.S. Parry, J.PhysC (Solid State Physics) 2-2, 1732 (1969).
- (42) El carborundum o carborundo, en inglés carborundum SiC, deriva su nombre a partir de carbono —en inglés carbon— y corindon —en inglés corundum—, por su dureza intermedia entre las dos especies químicas más duras en la antigua escala de Mohs, y que, consecuentemente en español o castellano se debería llamar carborindón...
- (43) M. Yoshida, A. Onedera, M. Ueno, K. Taemura & O. Shinamura, Phys. Rev, B48, 10587 (1993).
- (44) T. Sekine, E. Takazawa & T. Kobayasi, MRS Symp. Proc, 499, 99 (1998).
- (45) S. Fahy & S.G. Loie, Phys. Rev, B36, 3373 (1987) y referencias ahi citadas.
- (46) S. Scandolo, G. Chiarotti & E. Tossatti, Phys. Rev, B53(9) 5051 (1996).
- (47) Ref 17,p 854.
- (48) V. Natoli, R.M. Martin & D.M. Ceperley, Phys. Rev. Letters 70 1952 (1993).
- (49) C. Narayna, J. Orloff & A.L. Ruoff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 499, 341 (1998).
- (50) N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Letters, 21 1748 (1968).

- (51) N.W. Ashcroft, Physics world, 43 (1995).
- (52) R.J. Hemley, H.-K Mao, A.F. Goncharov, M. Hanfland & V. Struzkin, Phys. Rev. Letters 76 1667 (1996).
- (53) N.H. Chen, E.Sterer & I.F. Silvera, Phys. Rev. Letters 76 1663 (1996).
- (54) En este tipo de dispositivo se han alcanzado, hasta ahora los 560 GPa en una muestra de molibdeno. Véase A.L. Ruoff, H. Xia & Q. Xiz, *Rev. Sci. Instrum.* 63 4342 (1992).
- (55) J. van der Paw, Phillips Research Repports, (1953) 84.
- (56) S.T. Weir, A.C. Mitchell & W.J. Nellis, Phys. Rev. Letters, 76 1860 (1996).
- (57) W.J. Nellis, Scientific American, May 2000 p. 60.
- (58) T. Hall, General Electric Repports (1953).
- (59) V.L. Ginzburg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 31, 202 (1956).
- (60) M. Ishikawa & Ø. Fisher, Solid State Comm. 23, 37 (1977).
- (61) Ø. Fisher: Superconductivity and magnetism in Chevrel phases, en "Earlier and recent aspects of superconductivitry", editores: J.G. Bednorz & K.A. Muller, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 90, Capítulo 4, (1990).
- (62) J.L. Hodeau, Tesis, Universidad de Grenoble, Francia (1984).
- (63) G. Cort, R.D. Taylor & J.O. Willis, J. Appl. Phys. 53 2064 (1982).
- (64) R. Taylor, M. Pasternak & R. Jeanloz, J. Appl. Phys 69 6126 (1991).
- (65) K. Shimizu, T. Kimura, S. Furumoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki & K. Amaya, Nature, 412, 316 (2001).
- (66) S.S. Saxena & P.B. Littlewood, Nature, 412, 290 (2001). .
- (67) T. Vanderah, Chemistry of Superconducting materials, Noyes Publications, New Jersey (1992).
- (68) L. Bauernfein, W. Widder and H.D. Braun, *Physica* C 254 (1995) 151. C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R.K. Kremer, D.R. Noakes, C.E. Stronach, E.J. Ansaldo, Phys. Rev. B 59, 14099. (1999). A.C. McLaughlin, W. Zhou, J.P. Attfield, A.N. Fitch, J.L. Tallon, *Phys. Rev.* B60 7512 (1999). J.L. Tallon, C. Bernhard, M.E. Bouwden, P.W. Giilberd, T. M. Soto and D. J. Pringle, IEEE Trans. Appl. Supercond 9 (1999) 1696. I.Felner, U. Asaf, S. Reich and Y. Tsaba, *Physica* C311 (1999) 163.
- (69) O. Muller & R. Roy, The major ternary structural families, Springer Nueva York (1975).
- (70) M.A. Alario-Franco, Adv. Materials, 336 (1996).
- (71) J.M. Tranquada, Magnetic and electronic correlations in  $YB_2Cu_3O_{6+x}$ ; referencia 26, Capítulo 20.
- (72) J.W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard & J.L. Tallon, Phys. Rev. B61, 14964 (2000).
- (73) R. Ruiz Bustos, Tesis Doctoral, en preparación (2002).
- (74) R. Ruiz Bustos, J.M. Gallardo Amores, R. Sáez Puche, E. Morán & M.A. Alario Franco, Physica C, en prensa (2001).