

# LOS MATERIALES: DE LAS CERÁMICAS A LOS SUPERCONDUCTORES, PASANDO POR LOS DIAMANTES

MIGUEL ÁNGEL ALARIO Y FRANCO  
Real Academia de Ciencias

## INTRODUCCIÓN

La Historia de la Humanidad se confunde con la búsqueda de materiales que faciliten la estancia de los seres humanos en la Tierra. Sin más que observar nuestra reacción ante una tormenta en el monte o los problemas que enfrenta una ciudad como Nueva York si le cortan el fluido eléctrico por algún motivo repentino, podemos imaginar fácilmente lo que debía de ser la vida de nuestros antepasados lejanos, del *homo sapiens* en adelante, para combatir la inclemencia del tiempo. Y esto no incluye sino una parte de las dificultades que nuestros antecesores tuvieron que ir superando para llegar a la época actual que, sin lugar a dudas, es la Época de los Materiales, en afortunada frase del Nobel G. P. Thomson, descubridor de la difracción de los electrones por los cristales, y que con ella ampliaba la tradicional división prehistórica: Edad de Piedra, Edad del Bronce, Edad del Hierro..., al mundo moderno.

Y es que, en realidad, no existe actividad humana alguna, con la obvia excepción de las actividades fisiológicas: respirar, digerir, pensar (?)..., aunque en todas ellas se utilicen *materiales biológicos*, en la que los materiales no desempeñan un papel predominante. Y si no, pensemos en la sucesión de acciones que realizamos cada día, del alba al ocaso, y aún después de él, hasta que nos abraza el sueño, para percarnos de que del despertador –hecho de materiales metálicos, poliméricos y un poco de vidrio– a la cafetera –también metálica o plástica, o incluso metálica y plástica–, de la toalla –hecha de fibras cada vez menos naturales y más sintéticas– al cerrojo de la puerta que cada día despedimos con una vuelta de llave –metálicos–, o del catalizador del coche –una compleja combinación de tres o cuatro materiales distintos y costosos– al ascensor de la oficina, y así hasta volver a saludar al cerrojo con otra vuelta de llave en sentido contrario, los materiales han estado presentes de manera permanente, aunque discreta: en realidad no nos habíamos dado cuenta de ello, como el bien conocido *burgués gentilhombre* que no sabía que hablaba en prosa –cursi, pero en prosa–. Y además han

estado ahí hasta que los hemos querido cambiar por otros mejores, o más adaptados a cada necesidad; nos cansamos de ellos y los sustituimos.

## CONCEPTO DE MATERIAL

¿Y qué es, pues, un material? Pues aunque quizás haya una definición para cada tratadista, como ocurre con los términos de uso común que de repente se reconocen como algo específico, una posible definición sería la de «sólido útil con alto valor añadido», que recoge simultáneamente su carácter eminentemente práctico y su interés económico. Con relación a este último, una estimación más bien conservadora del Departamento de Comercio de EE. UU. en el año 1990, estimaba el mercado potencial de materiales en unos 600 millardos de dólares en el año 2000. Sin embargo, en la actualidad, esa cifra se ha multiplicado como mínimo por diez, aunque, ciertamente, el monto total depende de qué materiales se incluyan en la lista, algo a lo que más adelante volveremos.

Pero para profundizar un poco en eso del «sólido útil», conviene recordar que el concepto de material lleva aparentadas cuatro ideas maestras que, a menudo, recogiendo el común ordenamiento científico, son asociadas a los cuatro vértices de un tetraedro (figura 1) y que revelan las características que hay que conocer para poder controlar y alcanzar el objetivo principal de la Ciencia de Materiales: realizar materiales a medida, lo que en la literatura científica en lengua inglesa se denomina *materials tailoring* o simplemente *tailoring*.

Hay que recalcar que en este poliedro, como en todos los regulares, los cuatro vértices tienen la misma importancia, aunque se refieren a aspectos distintos. Efectivamente, para conseguir unas buenas prestaciones, por ejemplo un semiconductor con una separación entre bandas de 2.0 eV, que además resista sin deteriorarse el ataque atmosférico que habitualmente sufre una célula solar voltaica, es necesario conocer la estructura cristalina, y las propiedades físico-químicas que aquélla y la composición le confieren. Pero también hay que saber fabricar el ma-

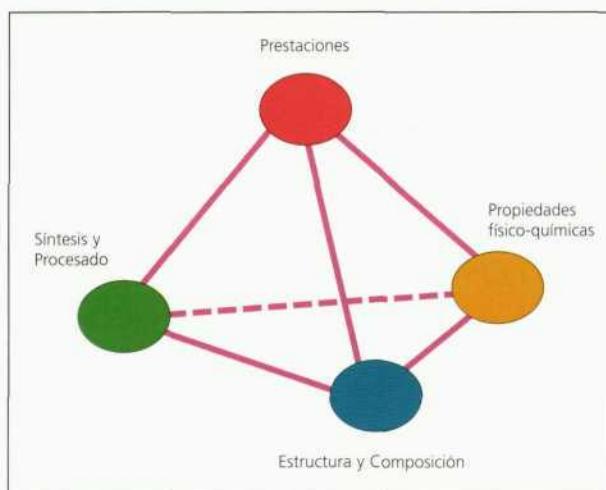


Fig. 1.- Esquema poliédrico de las características esenciales de los materiales y de la ciencia y la tecnología que de ellos se ocupan.

terial: sintetizarlo y procesarlo; esto es, darle la forma adecuada para su utilización concreta. Evidentemente, no es lo mismo utilizar el dióxido de titanio como pigmento blanco para pintar el casco de un yate que como fotocatalizador para la电解lisis del agua. Aunque en ambos casos se trata de  $TiO_2$ , incluso con la misma estructura, la del mineral rutilo, las condiciones de pureza y tamaño de partícula, entre otras, serían muy diferentes, como diferentes serían sus precios. Y lo mismo podemos decir de una zirconia estabilizada para ladrillos de horno que de otra para células de combustible...

En lo que antecede, hemos nombrado ya bastantes materiales, unos por su nombre concreto, por ejemplo *zirconia estabilizada*; otros por su nombre genérico, por ejemplo *metales*. Conviene pues tratar de generalizar un poco nuestro concepto de sólido útil y precisar qué materiales incluye. Pero, precisamente debido a la amplitud del término, tampoco están de acuerdo todos los expertos en todas las *especies* que el *género* material debe incluir. Así, se conocen clasificaciones de los materiales basadas en variados criterios: por ejemplo, y ésta es quizás la más común, y al mismo tiempo la más sencilla, basadas en sus características generales, lo que indica que se trata de clasificarlos a partir de alguna propiedad físico-química específica, y así, se habla de **materiales**:

- **estructurales**, que abarcarían: metales, cerámicas, polímeros...
- **conductores**, que incluyen, por lo menos: semi y superconductores, conductores iónicos, magnéticos y, por supuesto, los dieléctricos (ferro-, piezo-, antiferro-, paraeléctricos...).
- **ópticos**: importantes por sus características en relación con la absorción o transmisión de la radiación electromagnética esencial, pero no exclusivamente en el margen visible del espectro, y que incluyen, naturalmente, los magneto-ópticos, electro-ópticos... y, más recientemente, los denominados **materiales fotóni-**

cos

- catalizadores, biomateriales, materiales textiles, vidrios...

Es evidente, sin embargo, que muchos de estos materiales encajan perfectamente en más de uno de esos grupos, y así se aprecia en los ejemplos, como los dióxidos de zirconio y titanio citados anteriormente. Pero es que, además, de este modo dejamos fuera nada menos que los materiales naturales... *la madera, las arcillas* —que dieron lugar a las cerámicas, decorativas y objetos de culto primero, pero objetos funcionales después—, *el carbón* en sus formas cristalinas, y materiales artificiales, pero complejos, como *el cemento...*

Capítulo aparte merecen los denominados **materiales compuestos**, que por reunión de dos o más materiales pretenden conseguir propiedades mejoradas de ellos, lo que, obviamente, no siempre se consigue.

Adoptando el criterio de tamaños, se habla ahora, cada vez más frecuentemente, de **nanomateriales** y **nanopartículas**, para los que tienen un tamaño del orden de  $10^{-9}$  m, y que están comprendidos entre las dimensiones de las moléculas ( $\sim 10$  Å) y los de las partículas habituales ( $\sim 300$  Å) —aunque en esos límites hay mucho de arbitrario—. Pero lo cierto es que en esos tamaños, algunas propiedades se hacen algo diferentes debido precisamente a su pequeñez, pero también a su grado de interacción. Por otro lado, surge la pregunta de a partir de qué tamaño podemos considerar un conjunto de átomos como material o, incluso, como sólido, ordenado o no. Pregunta ésta que tiene un carácter bastante general y que a veces se «resuelve» sobre la base de la información que sobre dichas partículas pueden dar las técnicas de difracción.

Otras veces, en un afán de abarcar más campo en las clasificaciones, éstas se basan en aspectos mucho más generales. Así, se han hecho populares clasificaciones que dividen a nuestros sólidos útiles en dos grandes grupos, **moleculares** y **no-moleculares**, en los que el criterio de clasificación es el tipo de enlace: ejemplos de los primeros serían los fullerenos y nanotubos, mientras que entre los segundos podríamos citar a los metales, entre otros muchos. En ocasiones, la clasificación estriba en el *origen* de los materiales en cuestión, y se habla así de materiales **naturales** y **artificiales** incluyendo entre éstos a especies tales como el cemento, los aceros o los materiales compuestos, y entre aquéllos a materias tan diversas como la madera, el oro, el diamante o las espinas de los erizos. Parece claro, no obstante, que dichas clasificaciones no van muy allá en términos de utilidad de la clasificación...

A continuación, nos vamos a ocupar, con alguna extensión, de tres tipos de materiales de características muy diferentes, pero que tienen en común, precisamente, algunos de los aspectos más destacados de los materiales y, en particular, tanto de su utilidad como de su valor añadido.

## LAS CERÁMICAS

Es difícil saber cuándo se dio cuenta el hombre de que las arcillas, convenientemente modeladas y secadas daban lugar a esa cosa que él transformó primero en elementos decorativos, después en materia de culto y, probablemente, por último en instrumentos funcionales, como platos, vasos, bandejas, baldosines, ladrillos... La arcilla es una tierra formada por gran número de componentes minerales (tabla I), que cambian en función del lugar de localización.

Tabla I. Principales minerales de la arcilla

Kaolin	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Halloysita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Pirofilita	$Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_4$
Montmorillonita	$Al_{1.67}(Mg/Na)_{0.33}(Si_2O_5)(OH)_2$
Mica	$Al_2K(Si_{1.5}Al_{0.5}O_3)_2(OH)_2$
Illita	$Al_{2.4}Mg_xK_{1-x}(Si_{1.5-y}Al_{0.5+y})_2(OH)_2$

Algunos sitúan el descubrimiento del fuego en la cueva de Zhoukoudian, cerca de Pekín, donde el *homo erectus* habría utilizado el fuego para calentarse, cocinar y defenderse de otras especies. Pero su utilización para hacer cerámica es muy posterior, esto es, muy reciente. Apenas nos separan 25.000 años desde que el *homo erectus* utilizó el fuego con estos fines. Y ese evento, podemos decir sin exagerar un ápice, ese maravilloso evento tuvo lugar probablemente en diferentes sitios al mismo tiempo. En realidad, esto no es raro, puesto que rayos caen en muchos sitios y el pedernal y la yesca abundan—y abundaban—sobre casi toda la Tierra. Los datos más seguros hasta ahora sitúan el descubrimiento de la cerámica en el primer tercio del período neolítico, en torno al año 4000 a. C. Uno de los primeros objetos de este tipo es la denominada Venus de Vestronice, una diosa de la fertilidad encontrada en lo que hoy es la República Checa. Pero, según otras fuentes, los primeros ceramistas podrían situarse en Oriente, y en Japón se han identificado restos y objetos de la denominada cerámica Jomon, una cultura neolítica, de unos 5000 años a. C., llegada quizás de China a través de Corea. Y, precisamente, el buen conocimiento de la cerámica que existía en Japón al comenzar nuestra era permitió que el emperador Suinin (siglo III d. C.) aboliera la política de «acompañar a los muertos» que por aquel entonces imperaba y según la cual los miembros del séquito de los personajes de sangre real, y sus animales, eran enterrados con ellos; los nobles del séquito eran enterrados vivos hasta el cuello, formando una barrera humana o *hitogaki* en torno a la tumba, y los demás sacrificados y enterrados con el personaje. Sin embargo, a la muerte de su esposa, Suinin encargó a una centena de ceramistas que realizasen copias cerámicas del séquito y los caballos para que fueran enterrados en lugar de los vivos.

Nació así una costumbre que se extiende también en China y que el descubrimiento de las diferentes tumbas

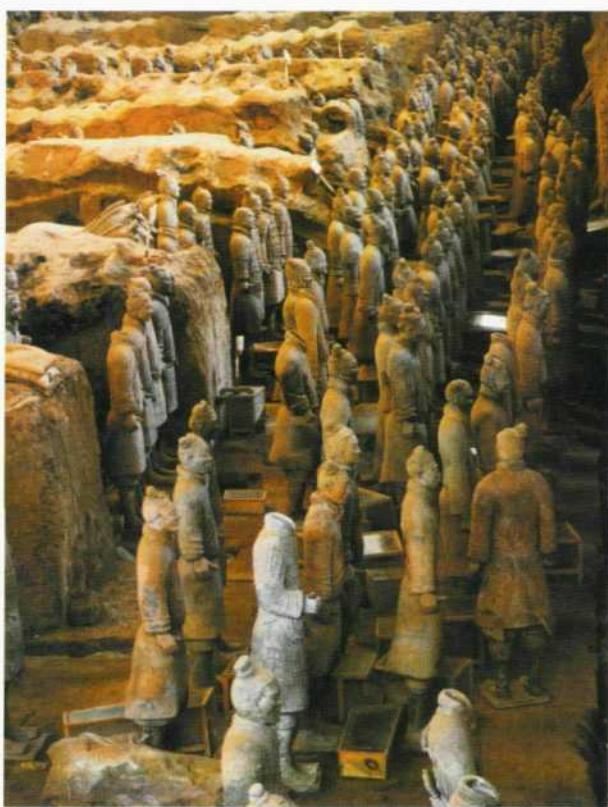


Fig. 2.—Figuras de terracota de guerreros en la tumba del primer emperador Quin, China 250 a. C.

ha permitido conocer y admirar, como las celebradas «Terracotas Quin» (figura 2).

Otro sitio en el que la cerámica se utilizó con profusión temprana se sitúa en la cueva Gambles, en Nígeria, y, desde luego, es también característica de la América prehispánica y de la propia Hispania, incluso cuando aún no se denominaba así. Por lo que se refiere al comienzo del empleo de objetos útiles realizados en cerámica, tales como vasos y otros recipientes, parece muy probable que naciesen una vez desarrollada la cestería, y para superar, al recubrirla con barro, uno de los pocos defectos de ésta: que no es estanca. A esto, se le une además que los objetos de mimbre son combustibles. De ahí que, tal y como continúan haciendo muchos artesanos en el norte de África (figura 3), se comienza por hacer el cesto que, posteriormente, se recubre de barro arcilloso, que se seca, primero al aire y, a continuación, en un horno; así se alcanza la combustión del mimbre. Desde luego que, tras el invento de la rueda, el torno de ceramista permitió desarrollar la forma de estos objetos sin necesidad de pasar por el mimbre, y al terminar el Neolítico, ya tenía la Humanidad lista una de sus primeras manufacturas y puesta en marcha una de las primeras actividades comerciales con el trueque de esos objetos.

Pero la evolución de las cerámicas no se detuvo, desde luego, en ese incipiente comercio, y en la actualidad, los materiales cerámicos incluyen un sinfín de objetos que van desde los conductores iónicos a los varistores, des-



Fig. 3.- Artesano de cestería en Marruecos. (Cortesía de la Editorial Salvat.)

de los dieléctricos a los vidrios, de los catalizadores zeolíticos a las memorias ferríticas, de los conductores iónicos de litio para las baterías a los de oxígeno para las células de combustible, de los semiconductores III-V a los materiales superduros, tanto metálicos (aleaciones aluminio-litio) como aislantes: tal es el caso del hace ya tiempo predicho y muy recientemente preparado nitruro de carbono, que podría superar al diamante en lo que éste tiene de mejor calidad técnica, la dureza... Y, precisamente, de los diamantes nos vamos a ocupar a continuación.

#### LOS DIAMANTES

Aunque las cosas de este mundo tienen un único nacimiento, o no tienen ninguno, podemos decir que el diamante es una excepción y tiene en realidad tres, incluso cuatro si nos ponemos a introducir matices científicos; veremos si podemos llegar a tanto, en esto que quiere ser un breve apunte.

El diamante tiene, decíamos, cuatro nacimientos:

- Uno, cuando nace «de verdad», esto es, cuando se forma en la naturaleza, hace muchos millones de años, tantos que no es segura su fecha de nacimiento; enseguida volveremos a ello.
- El diamante nace por segunda vez, nace para el hombre, cuando lo encuentra, lo admira y trata de conseguirlo.
- El diamante nace por tercera vez cuando, ¡por fin!, el hombre aprende a fabricarlo.
- Y el último –¿por ahora?– nacimiento de este maravilloso objeto puede situarse cuando se consigue fabricar películas delgadas de diamante a presiones bajas, inferiores a la atmosférica.

Vamos, pues, a explorar estos cuatro nacimientos, no necesariamente en orden cronológico, orden que, naturalmente, es el que se indicaba anteriormente.

La primera referencia escrita en Occidente acerca de los diamantes parece ser de Plinio el Viejo, hombre excepcional, autor de una *Historia Natural* en 37 libros, auténtica Enciclopedia de la Ciencia en la Antigüedad. Plinio el Viejo era, además, marino y comandaba la flota de Micerinas que fue a socorrer a los habitantes de Pompeya y Herculano, amenazados por la célebre erupción del Vesubio en el año 79. Desgraciadamente, su curiosidad científica le costó la vida, ya que murió asfixiado, a los cincuenta y seis años, mientras estudiaba las características del impresionante fenómeno. Plinio refiere por primera vez el diamante y le da el nombre *adamas* –invencible– debido a sus tremendas propiedades y en particular a su dureza, la mayor *hasta ahora* –destaca lo de hasta ahora– en la naturaleza. A su vez, *día* quiere decir transparente, y ésta es otra característica importante de los diamantes, que son transparentes. No siempre son incoloros, sin embargo, y el color (figura 4) procede de las impurezas y defectos que se encuentran en su estructura como veremos después.

Los primeros diamantes vinieron, al parecer, de la India hace ahora dos mil años, y hace algo más de trescientos, en 1684 para ser exactos, que un viajero francés, Tavernier, vio allí cómo hombres, mujeres y niños los buscaban, en depósitos aluviales, en las orillas del río Krishna. Antes de él, se hablaba de su procedencia del legendario «Valle de los Diamantes», que estaría situado en Oriente y protegido por serpientes venenosas a las que águilas imperiales burlaban ocasionalmente y conseguían arrancar algunas de las bellísimas piedras...

Quizá el primer regalo de un diamante como ofrenda de amor –la publicidad diamantífera dice «el diamante es para siempre», como el amor que con el regalo se promete...– del que hay noticia escrita es del siglo XV, cuando Carlos VII, que gracias al empuje de Juana de Arco expulsó



Fig. 4.- Diamantes de la colección Aurora. (Cortesía de Cambridge University Press.)

a los ingleses de Francia, regaló uno a su amante Agnes Sorel.

A principios del siglo XIX aparecen los diamantes, por primera vez fuera de la India, en Brasil, también procedentes de aluvión.

Y, por fin, en 1867, en un torrente seco de África del Sur se encontraron diamantes primarios, esto es, formados en la misma roca en que aparecen. Así «nació» el *Eureka*: un precioso objeto cristalino del tamaño de un huevo de petirrojo, de color blanco azulado –el diamante, no el petirrojo–, de más de veinte quilates –del árabe *quirat*, y éste del griego *keatiou*–, «el peso de cuatro granos».

El quilate de los metalúrgicos es una medida de la pureza de los metales, habitualmente del oro, del que, en estado puro, se dice que es de 24 quilates. Para los joyeros diamantíferos, sin embargo, el quilate es una medida del peso de estas gemas y uno de ellos representa el ciento cuarentavo de la onza –y ésta el dieciseisavo de la libra–, o sea, 0,204 gramos, por lo que el *Eureka* pesó nada menos que ¡cuatro gramos! Sin embargo, tan sólo dos años después, en 1907, el *Eureka* fue ampliamente superado por el *Estrella de Sudáfrica*, cuatro veces más pesado, nada menos que 16 gramos, que dio lugar a una auténtica estampida de más de 20.000 mineros hacia las zonas hoy casi míticas del continente africano en las proximidades de los ríos Vaal y Orange y que llevan resonantes nombres bóer, Bultfontein, Jagersfontein... No es casualidad que uno de los puntos claves del mercado diamantífero sea Amsterdam...

El lugar culminante fue, sin embargo, Kimberley, modesto burgo sudafricano, donde los mineros observaron que el filón se extendía en vertical hacia el fondo, en lo que se denomina *tubo*, y tras atravesar una zona de color amarillento llamada, muy adecuadamente, *Tierra Amarilla*, llegaba a otra de color azulado más rica en la piedra preciosa y que obviamente recibió el nombre de *Tierra Azul*. Tras excavaciones y estudios geológicos se demostró que estos tubos no eran sino chimeneas volcánicas cuyos conos habían desaparecido por la acción de la erosión.

La nueva «quimera del oro» dio lugar, como la anterior, a unas cuantas fortunas rápidas y espectaculares y a la dilapidación de las restantes. Como dice el proverbio provenzal «dinero que fácil llega, fácil se va». Así, miles de «desesperados» se lanzaron a la búsqueda de diamantes sin que muchos de ellos consiguiieran algo más que «cambiar tierra de sitio», dejando en el intento su salud y un desolador paisaje.

Una vez que se ha extraído el mineral diamantífero, hay que separar los diamantes de la ganga, lo que es una empresa considerable si se tiene en cuenta que la concentración en las mejores minas es del orden de 1 parte en diez millones, o sea un quilate por cada dos toneladas...; pero vale, desde luego, la pena, dados los increíbles precios que alcanzan los diamantes, y sus productos de talla, los brillantes, en el mercado... Por dar un par de ejemplos, el denominado *Estrella de las estaciones*, un diamante talla-

do en forma de pera, de 100,10 quilates, alcanzó en subasta el valor de 165.322 \$ en mayo de 1995, mientras que un brillante rosa de sólo 7,37 quilates, engastado en una sortija de platino, se vendió por 815.725 \$ en el mismo año.

Tras el descubrimiento de Kimberley, se buscaron otras minas, y de entre ellas destacan las de Siberia, la región de Yakutia, en la Federación de Rusia, que están por encima del Círculo Polar Ártico, por lo que la mayor parte del tiempo está el terreno helado, y las del antiguo Zaire, hoy República Democrática del Congo. Por dar un ejemplo más actual, recientemente se ha dicho en la prensa que el gobierno de Angola obtiene dos millones de dólares diarios de la venta de diamantes, que, sin embargo, se invierten en la terrible guerra que actualmente la asola. De este modo, la producción de diamantes naturales no ha hecho sino aumentar, y en 1988 se extrajeron en todo el mundo más de 100 millones de quilates de diamantes naturales (o sea, 20 millones de gramos; es decir, 20.000 kilos, o lo que es lo mismo, 20 toneladas de diamantes!), y obviamente muchos más, quizás el doble, en 1998 (tabla II).

Tabla II. Algunos datos de producción de diamantes naturales (1988)

País	Producción (quilates x 10 <sup>6</sup> )
Australia	35
República Democrática del Congo	23
Botswana	15
Unión Soviética	12
Sudáfrica	9
Angola	1
Namibia	0,9
Otros	5

Adaptado de R.M. Hazen: *The New Alchemists*, Times Books, Nueva York (1993).

Obviamente, no todos los diamantes producidos en todas las minas son iguales; de acuerdo con su aspecto, características y aplicaciones posibles se suele atender a tres grandes grupos de productos:

1. **Gemas:** utilizadas en joyería y decoración tras un elaborado y complejo proceso de talla, de la que se utilizan no menos de ocho tipos diferentes, el más complicado de los cuales recibe el nombre de «talla brillante».
2. **Diamantes industriales:** cuya calidad no permite lo anterior, pero sí su aplicación en abrasivos e instrumentos de corte.
3. **Polvo («Boart»):** que abarca al resto del producto de extracción y que también tiene aplicaciones industriales.

El diamante nace, por tercera vez, el día en que el hombre logra fabricarlo con sus manos. Por supuesto que lo de «con sus manos» es un decir, porque para fabricarlo hacen falta complejos instrumentos y pesadas máquinas como ahora veremos.

Y al decir que el hombre ha conseguido fabricar el diamante deberíamos, quizás, particularizar un poco, e indicar que lo ha fabricado la sociedad norteamericana, no toda ella, claro, un puñado de científicos dentro de ella; pero que ello haya ocurrido así no es, creo yo, producto de la casualidad, sino del tipo de sociedad existente en los Estados Unidos de América del Norte.

En efecto, la sociedad estadounidense, la de Franklin, Edison, Ford, Du Pont, Kodak, Packard o Gates, se basa, se sustenta y se edifica sobre la investigación científica, y en ella, en esa sociedad que cree en la ciencia y la técnica, unos «nuevos alquimistas» como los define Robert M. Hazen en un reciente libro, consiguieron, hace ahora cuarenta y cuatro años, el 8 de diciembre de 1954 para ser exactos, reproducir la obra *inerte* más perfecta de la Madre Naturaleza: el diamante.

Esos científicos realizaron la preparación artificial de los diamantes. Y lo de artificial viene a cuento porque casi de un artificio o, mejor aún, de un arte se trata, pero no sólo de eso, también de una ciencia. La fabricación de diamantes sintéticos ha requerido la conjunción de muchos esfuerzos dedicados a la realización de increíbles ingenios mecánicos, de enormes prensas que aplican su tremenda fuerza hidráulica, a través de complejísimos sistemas de yunque escindidos en hasta ocho trozos, a cilindros de platino llenos de cualquier material que contenga carbono: grafito, por supuesto, la forma «plana» y hojosa del carbono, estable en las condiciones ordinarias de la superficie de nuestro planeta; pero también azúcar, papel, jarabe de arce, hollín, margarina de cacahuete y hasta alas de mosca..., pues todos estos productos de partida y algunos otros igualmente increíbles tuvo que utilizar Bob Wentorff para conseguir defender unas patentes de la General Electric que, en su afán de cubrir el máximo territorio de la fabricación industrial de estas piedras, pretendió en aquéllas que todo lo que tiene carbono da diamantes, lo que en realidad resulta ser cierto, como refiere el ya citado libro de Hazen.

La producción de diamantes no es ni mucho menos trivial y para conseguirla también han tenido que producirse otros desarrollos científicos y técnicos como la obtención de aleaciones superduras, como el carburo de wolframio, WC, que, tras esa algo impudica fórmula, esconde una elevada dureza, capaz de ser utilizada en la preparación de la sustancia más dura que hasta ahora se conoce. Gracias a todos esos esfuerzos, hoy conocemos con gran detalle las *relaciones íntimas* entre grafito y diamante –lo que los científicos llamamos el diagrama de fases del carbono (figura 5)–, que hace poco acaba de complicarse (quién lo hubiera dicho hace unos años!) con la llegada de los fullerenos, materiales interestantísimos donde los haya y que, ¡cómo no!, tratados adecuadamente, también pueden dar lugar a diamantes.

Los diamantes no han sido sólo objeto de deseo de Reyes y banqueros, también se han ocupado de ellos los juglares y otros cuentistas que los consideraban trozos de estrellas caídos del cielo o cristales formados por el rayo en

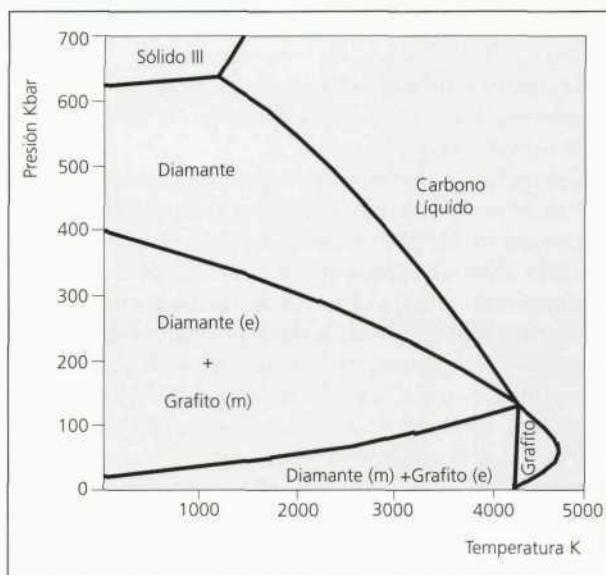


Fig. 5.- Diagrama de fases del elemento carbono.

el fondo del océano. Y, claro está, los diamantes han sido el objeto de reflexión y estudio de los científicos, que primero querían saber lo que eran y después reproducirlos y reproducir sus propiedades. Aún hoy se intenta mejorarlas con los llamados materiales superduros tipo nitrógeno de boro, segundo del diamante en las escalas de dureza, y el deseado, predicho y muy recientemente fabricado nitrógeno de carbono, que sería, de acuerdo con las predicciones teóricas de Liu y Cohen, aún más duro.

La mayoría de los sabios que se han dedicado al estudio del diamante son personajes peculiares y, a lo largo de los ciento setenta años que van hasta ahora van de intentos, más o menos exitosos, de fabricación del mismo, se han escrito algunas de las páginas más sorprendentes de la historia de la Química.

Newton dedicó muchas horas a la observación de los diamantes, y los consideraba «una sustancia tenua congelada que debía de ser combustible». Lavoisier se acercó un poco más, y tras quemar varios concentrando la luz solar por medio de una lente, concluyó que efectivamente ardían... En 1797, cinco años después de que la guillotina se llevase a Lavoisier, «la mejor cabeza de Francia», en palabras de Lagrange, Tenant cuantificó sus resultados, y demostró, por primera vez que, efectivamente, se trataba de carbono puro cristalizado. Cuando se descubrieron los rayos X, hace ahora ciento dos años, que Bragg utilizó para determinar cómo estaban dispuestos los átomos en un cristal, tras la sal común y la carnalita, estudió el diamante. Bragg concluyó que, en su perfecta regularidad, cada átomo de carbono estaba rodeado de otros cuatro, igual, pues, que en muchas de las especies moleculares del carbono, como ya se recogía en la hipótesis de Le Bell y Vant'Hoff. Se abría así por Bragg la puerta para comprender las espectaculares propiedades del diamante, que no sólo es duro, muy duro y transparente, sino que además refleja e irisa la luz de mil ma-

neras cuando está tallado. El propio Michael Faraday tenía uno colgado en el salón de su casa de la *Royal Institution* para dispersar los rayos de sol como elemento decorativo, y que aún hoy se conserva en el viejo caserón de *Albermarle Street*, en Londres.

El diamante es también un magnífico aislante eléctrico, y además un estupendo conductor térmico; de ahí que los joyeros de las novelas de misterio lo identifiquen llevándolo a los labios, porque al «besarlo» está frío, cosa que no ocurre con el vidrio... Y aunque sea adelantarnos en el orden cronológico de la descripción de la síntesis, diremos ahora que experimentos recientes en los que se han fabricado diamantes (casi) isotópicamente puros, esto es, eliminando previamente alrededor del 1,5% del isótopo de carbono-13 que naturalmente acompaña al más abundante carbono-12; Strong y Wendorf, científicos de la General Electric, han conseguido fabricar diamantes con una mayor conductividad térmica, lo que significa que, por una vez, el hombre con su arte ha conseguido superar a la Naturaleza en un importante aspecto...

Y quizás se pregunte alguien: ¿para qué haría falta mejorar la conductividad térmica del diamante? Bueno, pues el diamante podría quizás servir como sustrato de semiconductores en dispositivos electrónicos y, dado que es un aislante eléctrico estupendo y un magnífico conductor térmico, podría servir para eliminar el exceso de calor que se produce en el funcionamiento del dispositivo... Esto en realidad se hará más bien en películas delgadas que en monocrstales grandes...

Decíamos que Bragg determinó la estructura cristalina del diamante, es decir, que descubrió cómo se sitúan los átomos de carbono en el espacio. También se conoce la estructura del grafito, otro tipo –o como decimos los químicos, otro alótropo– del carbono, y aunque estos dos materiales están formados por los mismos átomos, átomos de carbono, es chocante que tengan propiedades tan diferentes (tabla III).

Tabla III. Propiedades de las variedades grafito y diamante del elemento carbono

	Grafito	Diamante
Sistema cristalino	Hexag. $a = 2,4611 \text{ \AA}$ $c = 6,7078 \text{ \AA}$	Cúbico $a = 3,56679 \text{ \AA}$
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	2,66	3,514
Dureza (Mohs)	1-2	10
Separación entre bandas	(semimetal)	6 eV
$\rho$ eléctrica ( $\Omega \text{ cm}$ )	basal $4 \times 10^{-5}$ ; perp. 0,2	$10^{10}$
$\alpha$ térmica (Tamb.) ( $\text{W/cmK}$ )	15	~50; (100 (50 K))
Constante dieléctrica	basal: 2,61; perp. 3,28	5,87
Ind.refracción ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ )	2,15; 1,81	2,41

Sin embargo, esto no es tan sorprendente si se considera que la estructura del grafito es esencialmente bidimensional, con lo que el enlace entre capas es mucho más débil (Van der Waals) que intra-capas, mientras que el diamante presenta una estructura tridimensional, y los

fullerenos una estructura molecular (figura 6). Teniendo esto en cuenta, esas propiedades tan diferentes resultan, efectivamente, comprensibles.

Vayamos, pues, a la fabricación de los diamantes. Es éste un empeño que ha ocupado y hecho fracasar a algunos grandes científicos que, en el camino, descubrieron otras cosas importantes, contribuyendo, sobre todo, al desarrollo de las técnicas de alta presión. Efectivamente, la Química ha utilizado comúnmente la temperatura como única variable y motor de los procesos químicos. Pero ello sólo ha ocurrido hasta el desarrollo de esta otra variable adicional, la presión, que da lugar a interesantísimas posibilidades, especialmente en el campo de los materiales.

La historia de la fabricación del diamante pasa por diferentes períodos entre alquimistas, charlatanes y otros píllos; el primer intento serio parece ser el de Cagnard de la Tour, en 1828, aunque sus muestras no tenían carbón, sino corindón, un óxido de aluminio muy duro –siguiente al diamante en la celebre escala de Mohs–, y periclasa, el óxido típico de magnesio, mucho más blando... En los intentos de esa época faltaba, desde luego, el estudio sistemático que llevó al éxito en los años cincuenta de este siglo.

El primer científico que se dedicó a este trabajo fue el escocés Hannay, brillante autodidacto que llegó a ser miembro de la Real Sociedad de Edimburgo a los veintiún años, y que fue jefe del laboratorio de una importante industria química en Glasgow. Hannay introdujo en la búsqueda artificial del diamante dos parámetros fundamentales, la disolución/cristalización y la presión. Porque sin éstas, no se puede, o, para ser exactos, no se podía fabricar diamantes. Si bien la utilización de la presión le vino sugerida por el descubrimiento geológico en África del Sur a que antes hacíamos referencia, la disolución de metales alcalinos, como litio y sodio, en parafina, a la que por un tiempo estuvo dedicado, dio lugar, de modo bastante inesperado, a un depósito negro, carbonoso, que Hannay creyó formado por diamantes. De ahí su idea de disolver, calentando y a presión, todo tipo de sustancias en multitud de disolventes, y ello, en 1870, con métodos primitivos consistentes, en lo esencial, en llenar tubos de hierro con aceite y litio, y, tras cerrarlos por ambos extremos, calentarlos largamente a temperaturas muy altas. Ello, naturalmente, daba lugar a tremendas explosiones; más aún, cuando no explotaban quedaba el problema no menor de abrirlos. Aunque, de acuerdo con su cuaderno de laboratorio, sólo en tres ocasiones, de un total de ochenta, se mantuvo el tubo intacto, en uno de ellos aparecieron cristales de diamante. Sin embargo, análisis recientes de los que se conservan en el Museo Británico de Historia Natural como *primeros diamantes sintéticos*, demuestran que, por razones que tienen que ver con inclusiones y otros defectos, se trata de diamantes naturales y no artificiales. ¿Cómo pudieron aparecer diamantes naturales en los experimentos de Hannay? Hay tres hipótesis:

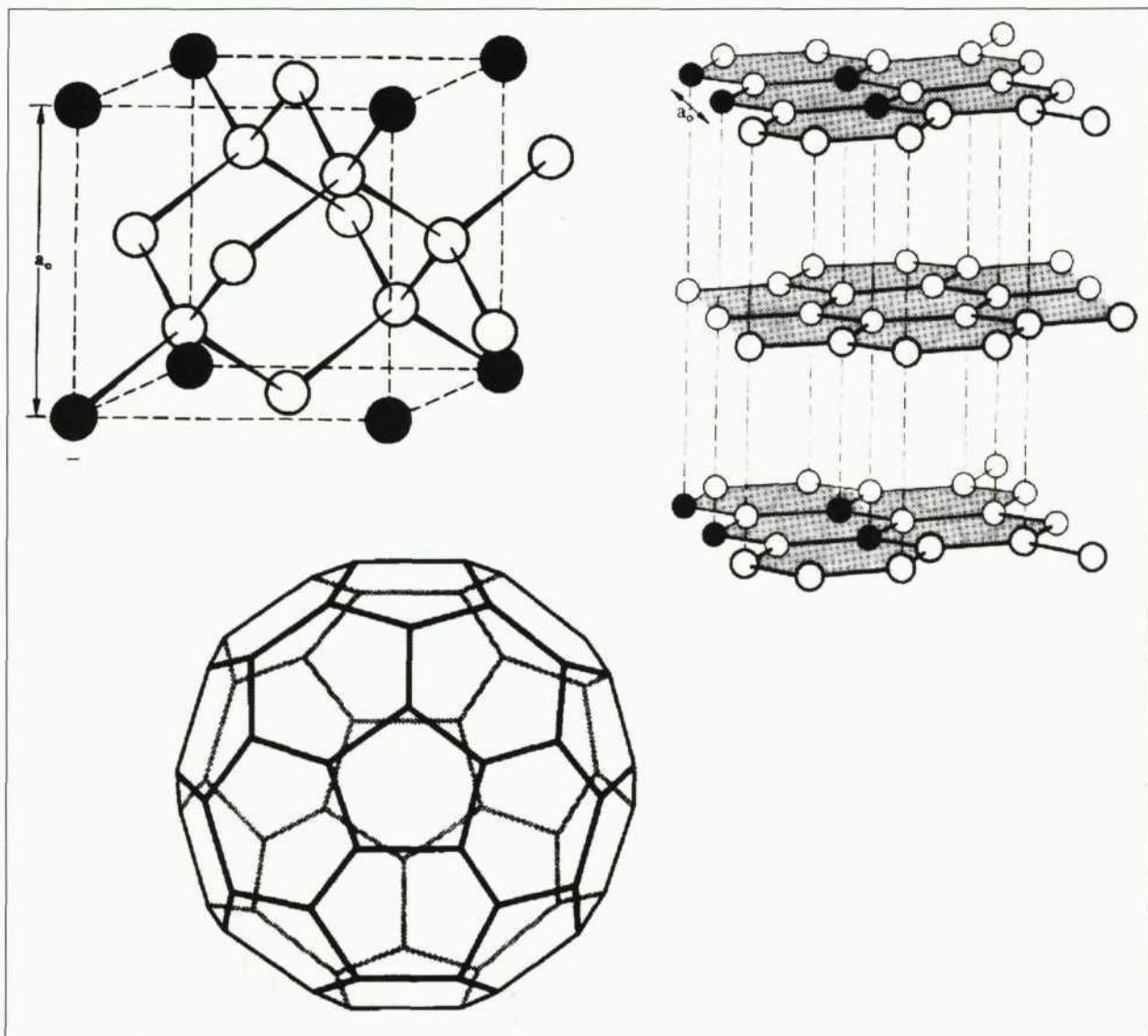


Fig. 6.- Estructura de las tres principales formas alótropicas del elemento carbono: diamante, grafito y molécula del C<sub>60</sub> o fullereno.

- Fraude del propio Hannay.
- Fraude de alguno de sus colaboradores.
- Puede ser que utilízase diamantes naturales como semillas de crecimiento.

Después de Hannay, le llega el turno a Moissan, quien, tras diseñar un ingenioso horno eléctrico y desarrollar la química del peligroso flúor –lo que le valió el Premio Nobel de Química en 1906–, intentó, también sin éxito, la preparación de diamantes. Aunque Moissan intuyó la necesidad de la presión, no encontró más posibilidad de mimetizarla que la solidificación brusca del hierro fundido en el que disolvía carbón. De esta manera, Moissan consiguió simplemente –aunque deberíamos decir «nada menos que»– la síntesis de pequeños cristales de carburo de silicio que, conocido con el nombre de Moissanita, es un interesantísimo refractario utilizado en la construcción de resistencias eléctricas y posee el privilegio de adoptar más

de ciento treinta estructuras cristalinas distintas, todas ellas parecidas a la del diamante, para una misma composición; esto le confiere el título de arquetipo del politipismo. Pero esa idea de disolución-cristalización estaba en la buena dirección y es la base de la fabricación industrial de los diamantes.

Y llegamos así a Bridgman, el auténtico innovador en la utilización de las altas presiones y también Premio Nobel de Física en 1946. Percy Bridgman, catedrático en Harvard, donde también se había graduado, en 1904, y doctorado, algo infrecuente especialmente para un nativo de Cambridge, Massachusetts. Hombre solitario, tuvo entre sus discípulos a Robert J. Oppenheimer –Oppy para los amigos, el director del Proyecto Manhattan– y a Slater –el creador de la teoría de Orbitales Moleculares, junto con Mulliken–, pero siempre prefirió dedicarse a su propio trabajo experimental con su asistente técnico. Bridgman era un consumado mecánico, capaz, se dice, de hacer un

taladro de un dieciseisavo de pulgada en un cilindro de cuarenta centímetros de largo, en sólo siete horas. Estamos hablando de los años cincuenta, en que no había tornos automáticos pilotados por ordenador...

Bridgman dedicó su vida a someter a elevadas presiones y temperaturas diferentes materiales, en particular el agua, encontrando muchas fases diferentes del hielo en un trabajo notable y clásico. Sometió el grafito —al que consideraba, tras sus vanos esfuerzos para fabricar diamantes, «el mejor muelle que existe en la naturaleza»— a presiones de hasta 425.000 atmósferas, utilizando una prensa de 3.000 toneladas, aplicadas a una pulgada cuadrada.

Pero faltaban dos puntos cruciales, la temperatura y el catalizador. Se cuenta que, cada vez que Bridgman conseguía una mejora en su aparato, y cuando no le veía nadie, hacía un experimento con grafito para ver si conseguía los ansiados cristales... Hombre de personalidad compleja, que se suicidó en 1961 al saber que tenía cáncer óseo, consiguió, poco antes, fabricar diamantes en un experimento que realizó cuando los científicos de GEC le invitaron a visitar el laboratorio donde se consiguió la primera síntesis.

Pero antes de llegar a esa primera síntesis reportada, tenemos que hablar de lo que se puede denominar el «intento sueco» y decir algo de la no menos increíble biografía de Baltzar von Platen, quien, tras hacerse famoso y rico con el desarrollo de una nevera portátil al terminar la segunda guerra mundial y aprovechando esa fama, se embarcó en diferentes proyectos, entre ellos el de fabricar diamantes. Esta historia tiene un final feliz pero atípico: el día 16 de febrero de 1953, los científicos de la empresa sueca ASEA, tras eliminar discretamente del equipo al peculiar Platten, consiguieron diamantes, esta vez auténticos, y el experimento fue reproducido con éxito en otras dos ocasiones con un par de meses de intervalo. Pero, por razones que siguen oscuras, el equipo del llamado *Proyecto Quintus*, nunca publicó su descubrimiento; quizás porque, a pesar del éxito, el procedimiento era tan caro y complejo que no merecía la pena hacerlo a escala industrial, lo que en cierta medida suponía un fracaso; o tal vez fue por otras razones.

Llegamos así al proyecto definitivo, llamado *Project Superpresure*, el proyecto de otra gran corporación, esta vez norteamericana, la GEC, la compañía de Edison, que necesitaba diamantes para cortar las herramientas superduras que le permitían trabajar y estirar en hilos el wolframio de los filamentos de las bombillas. Bajo la dirección de un gestor de gran personalidad, A. J. Nerd, cuya divisa «no se queje, es signo de incompetencia» figuraba en las paredes del taller —más que laboratorio— en el que se desarrolló el proyecto, un equipo de cinco variopintos científicos consiguió, de manera reproducible y sistemática, hacer realidad el viejo sueño y, tras ello, iniciar otra línea de fabricación de productos que dejaban —y dejaban— grandes beneficios a GEC.

Los componentes del equipo tras el éxito, e incluso antes de que se produjera éste, se dividieron en facciones de enemigos irreconciliables, lo que, probablemente, les «costó» el Premio Nobel. Sin embargo, merecen ser recordados: Francis Bundy, Herbert Strong, James Cheney, Harold Bovenkerk y, quizás sobre todo, Tracy Hall.

Para fabricar el diamante, este grupo tuvo que trabajar durante años innovando, de paso, en muchos aspectos de la Ciencia de Materiales, del diseño de prensas hidráulicas y sobre todo del recinto de reacción: un conjunto que, sin entrar en demasiados detalles técnicos (piénsese que hay que calentar a más de mil cuatrocientos grados centígrados y a más de cien toneladas por centímetro cuadrado *simultáneamente*), está formado esencialmente por dos pistones cilíndrico-cónicos de carburo de tungsteno actuando en vertical sobre una muestra encerrada en una cápsula de platino que está a su vez embutida en una cámara también de WC.

Tras multitud de experimentos fallidos, y tras diseñar y hacer construir una prensa hidráulica de 1.000 toneladas, que media más de seis metros de altura y pesaba 55 toneladas, Bundy y Strong consiguieron producir, el 8 de diciembre de 1954, un único cristalito octaédrico adherido a la lámina de hierro, además de las dos semillas intactas. Para conseguirlo, habían tratado durante dieciséis horas una mezcla de carbón y lámina de hierro a la que añadieron dos pequeñas semillas diamantinas, a 50.000 atmósferas y 1.250 grados centígrados. El cristalito era, por lo demás, difícil de analizar dado su pequeño tamaño y las técnicas de la época.

Muy poco después, el 16 de diciembre de ese mismo año, en la cámara diseñada por Hall —el celebrado *Belt* de Hall— y que por los desacuerdos dentro del equipo trabajaba en una prensa distinta y más pequeña, se obtuvieron decenas de cristales tras tratar, durante 38 minutos, a 100.000 atmósferas y 1.600 grados centígrados, una mezcla de grafito y sulfuro de hierro en un cilindro de tántalo.

Merece la pena recoger las palabras de Hall al terminar el experimento:

Tras retirar la célula de la *Belt* y abrirla, mis manos comenzaron a temblar; el corazón empezó a acelerarse; las rodillas se me doblaban y a punto estuve de caer al suelo lleno de emoción: a mis ojos llegaba el destello de la luz reflejada por docenas de pequeños cristales que no podían ser más que de diamante.

En los días subsiguientes, el experimento de Hall pudo ser repetido decenas de veces con éxito, no así el de Strong y Bundy, por lo que, en principio, puede considerarse que Hall fue el primer hombre que consiguió preparar diamantes.

La naturaleza había sido, pues, emulada; pero, tras este magnífico éxito, Hall abandonó el GEC decepcionado por el casi nulo reconocimiento de su labor que sólo fue premiada con los simbólicos —en todos los sentidos— veinticinco dólares que se asignaba, en muchas compañías

norteamericanas, a cada miembro de la misma que contribuía al establecimiento de una patente.

Más tarde, el consorcio minero de Sudáfrica –de Beers– que llegó a fabricar diamantes casi cuatro años después y que estuvo a punto de conseguir las patentes con anterioridad debido al secreto oficial que impuso el gobierno norteamericano, se asociaba con la GEC. Entre las dos controlaban el mercado de diamantes tanto naturales como artificiales.

En la actualidad se fabrica industrialmente por lo menos en Belfast (Sudáfrica) y en la Isla de Man, donde se ha conseguido un diamante sintético de catorce quilates (2,9 gramos y 0,8 cm<sup>3</sup>) –el mayor hasta ahora–, pero que no soporta la comparación con los mejores de los naturales. De entre éstos destaca el *Cullinam*, de 3.166 quilates, nada menos que 621,2 gramos! Tan grueso era que se dijo inicialmente que no era sino un pedrusco, y el capataz lo tiró por la ventana... ¡Afortunadamente, el diamante es duro! Tras reconocerle como el mayor diamante descubierto se le talló en nueve piedras grandes y ciento tres pequeñas, y éstas fueron el precio que se pagó a los talladores, los hermanos Asher, de Amsterdam. Cada una de las otras nueve se ha convertido en leyenda y algunas de ellas figuran en el Tesoro de la Corona británica.

Obviamente, una vez que tales presiones han estado a disposición de los científicos, éstos han intentado aprovecharlas en los más dispares y variados experimentos, que abarcan desde la Astrofísica a la Geología pasando, desde luego, por la Física y la Química del Estado Sólido. Uno de los primeros desarrollos científicos ha consistido en la determinación del punto triple del carbono, en el que coexisten grafito, diamante y carbono líquido. Conocido este punto triple, es posible efectuar el paso directo de grafito a diamante sin necesidad de catalizadores. Esto lo logró Francis Bundy gracias a un diseño bastante sofisticado de los pistones y la cámara de reacción en un aparato que se denomina *Superbelt*, por extensión del aparato tipo *Belt* desarrollado por Hall. Dicho punto triple resultó ser 4.100 K y 125 Kbar. Obviamente, en condiciones tan extremas, no es práctico ni económico fabricar diamantes, por lo que se sigue utilizando la presencia de catalizadores para facilitar la reacción.

Decíamos hace un momento que el diamante es un magnífico aislante eléctrico, con una separación entre bandas de más de 5 eV, por lo que resulta chocante que muchos diamantes tengan colores tan bellos como los de la colección *Aurora* (figura 4). La razón del color está no tanto en el propio diamante como en las impurezas que frecuentemente presenta. Un diamante absolutamente puro debe ser, y es, transparente e incoloro, ya que ese valor de la separación entre bandas supera con creces la energía de la radiación electromagnética que corresponde a la zona visible del espectro. Sin embargo, las impurezas, átomos diferentes de los de carbono, por ejemplo de boro, nitrógeno, hierro, presentes por accidente en la red cristalina e introducidos en ella en el ya lejano momento de la cristalización de los diamantes naturales, dan lugar a es-

tados electrónicos situados entre el límite superior de la última banda ocupada y el inferior de la primera banda vacía. La ocupación de éstos a partir de los niveles de valencia o su evacuación hacia la de conducción tiene lugar generalmente a energías en torno a un electrón-voltio, que caen precisamente en la zona del visible. Así, el celebrado diamante *Hope*, de un azul púrrimo (figura 7), presenta impurezas de boro, mientras que la presencia de nitrógeno hace que el denominado *Tiffany* sea de color amarillo.

Aunque nos apartemos algo del diamante, también es interesante mencionar que tras varios intentos de fabricar hidrógeno metálico, se ha conseguido sometiéndolo a presiones muy elevadas y temperaturas muy bajas (4 °K). Desde luego, uno puede preguntarse para qué serviría ese material –si es que podemos definir como tal al hidrógeno metálico–, pues, por una parte, es poco práctico y bastante difícil conseguir simultáneamente altas presiones y bajas temperaturas –incluso más difícil que conjuntarlas con altas temperaturas–; por otra parte, no es que falten metales en la Tierra, dado que la mayoría de los elementos químicos son metálicos, pero teniendo en cuenta que la mayoría de los objetos del Universo están formados casi exclusivamente por hidrógeno y que en su interior reinan presiones gigantescas, es más que probable que en el interior de los objetos celestes abunde el hidrógeno metálico.

También los geólogos tienen interés en las altas presiones, pero refiriéndonos a la Tierra, no se trata tanto del hidrógeno como de los silicatos, componentes esenciales de la corteza terrestre. En estos estudios se ha superado el millón de atmósferas o, en términos técnicos, se ha alcanzado el megabar. La búsqueda del récord requirió el desarrollo de otro tipo de prensa, denominada *en yunque de diamante*, en la que la presión se ejerce por medio de dos diamantes opuestos tallados adecuadamente para que sus dos caras enfrentadas acojan el material que se comprime, situado en una cámara metálica. Este tipo de prensa, diseñada por Van Valkenburg en el NIST (anteriormente NBS) de Washington, es mucho menos voluminosa y se acciona simplemente por rotación de un tornillo. Su mecanismo es análogo al que usan, en sus bancos, carpin-

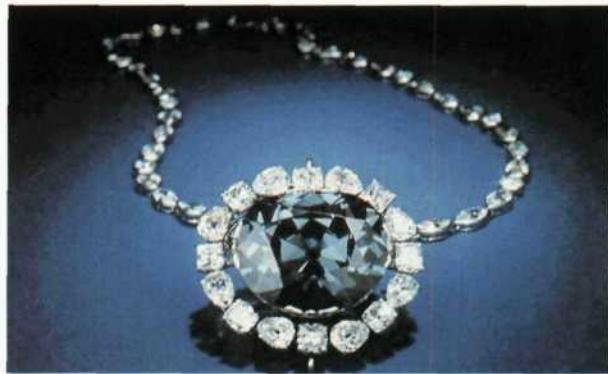


Fig. 7.– Diamante *Hope*. (Cortesía de la Smithsonian Institution, Washington, DF, EE. UU.)

teros y mecánicos ajustadores. Tiene además la ventaja de que, al ser los diamantes transparentes a la radiación, es posible estudiar la muestra por medio de la espectroscopía, o incluso la difracción de rayos X, mientras se aplica la presión. Esto tiene la indudable ventaja de permitir observar, aunque sea indirectamente, lo que está pasando (figura 8).

Con este tipo de equipo, Bell y Mao consiguieron, trabajando en el laboratorio de Geofísica del Instituto Carnegie, alcanzar una presión de más de un millón de atmósferas. Hasta ahora se han alcanzado con dicho equipo presiones de hasta 1,72 megabares. Sometido a esas presiones, el diamante sufre deformación plástica, por lo que no es posible seguir mucho más arriba. Ése parece ser, por tanto, el récord de presiones por ahora y, probablemente por muchos años, conseguidas por este procedimiento.

Los años en que se desarrolló la fabricación artificial del diamante coinciden con los de la llamada Guerra Fría y, teniendo los diamantes gran valor estratégico, cabe preguntarse dónde estaba la investigación soviética en ese campo en dicho período.

En realidad, la mayor contribución de los científicos soviéticos ha sido en la obtención de diamantes a bajas presiones. Aunque no lo han hecho únicamente ellos, y en muchos casos han sido los japoneses los que han conseguido resolver los problemas, el grupo de Derjaguin ha desarrollado un interesante procedimiento para crecer pelícu-

las de diamante por descomposición a alta temperatura y baja presión de una mezcla de metano e hidrógeno atómico, con lo que el diamante ha vuelto a nacer, por cuarta vez, y a bajas presiones.

#### MATERIALES SUPERCONDUCTORES

En 1911, Holtz, trabajando en el laboratorio de bajas temperaturas de H. Kammerling-Onnes, descubrió que la resistividad eléctrica del mercurio se anulaba por debajo de 4,1 °K, temperatura de ebullición del helio, que Onnes había sido el primero en licuar. Nació así el campo de la superconductividad, que inicialmente estuvo reducida a algunos elementos químicos, sin seguir una secuencia especial en relación con sus propiedades periódicas. En este terreno, el elemento niobio presenta la máxima *temperatura crítica*,  $T_c = 9,3$  °K, que separa al *estado superconductor* del denominado *estado normal* en ausencia de un campo magnético. En presencia de valores crecientes de éste, se alcanza el denominado *campo crítico*, por encima del cual el sólido pasa al *estado normal*.

Poco después, comenzó la búsqueda de aleaciones metálicas superconductoras. Se ha encontrado un gran número de ellas, entre las que destacan muchas de las combinaciones del propio niobio con otros elementos, tales como el estaño, con el que para la composición  $Nb_3Sn$

### Luz láser

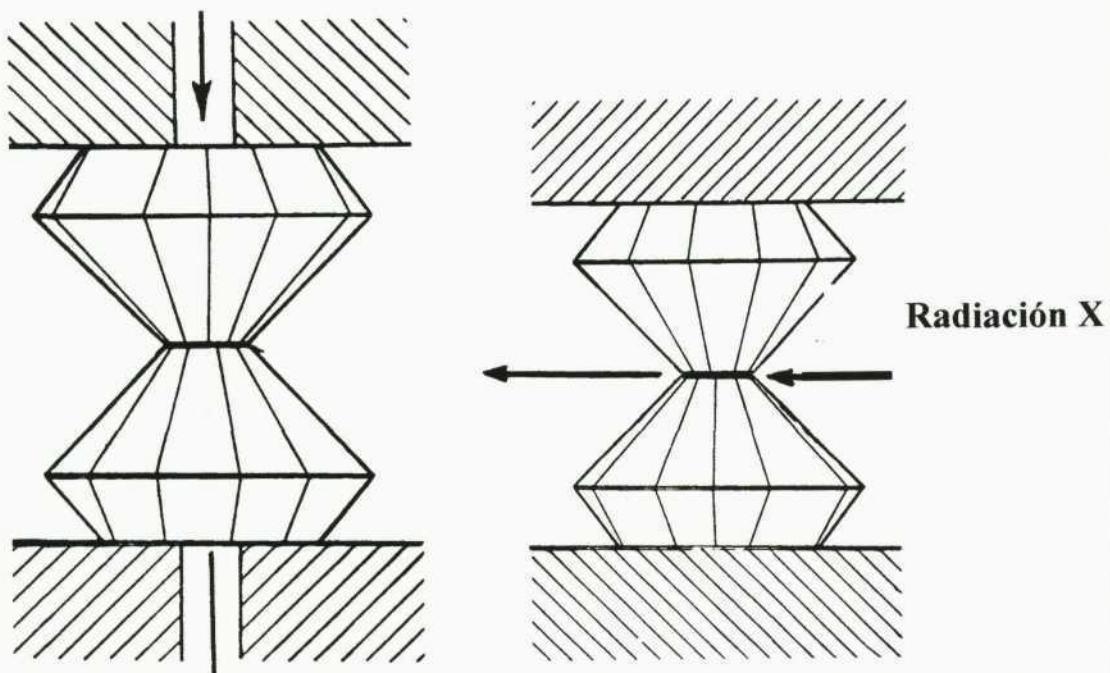


Fig. 8.—Presa en yunque de diamante utilizada para estudios espectroscópicos o difractométricos.

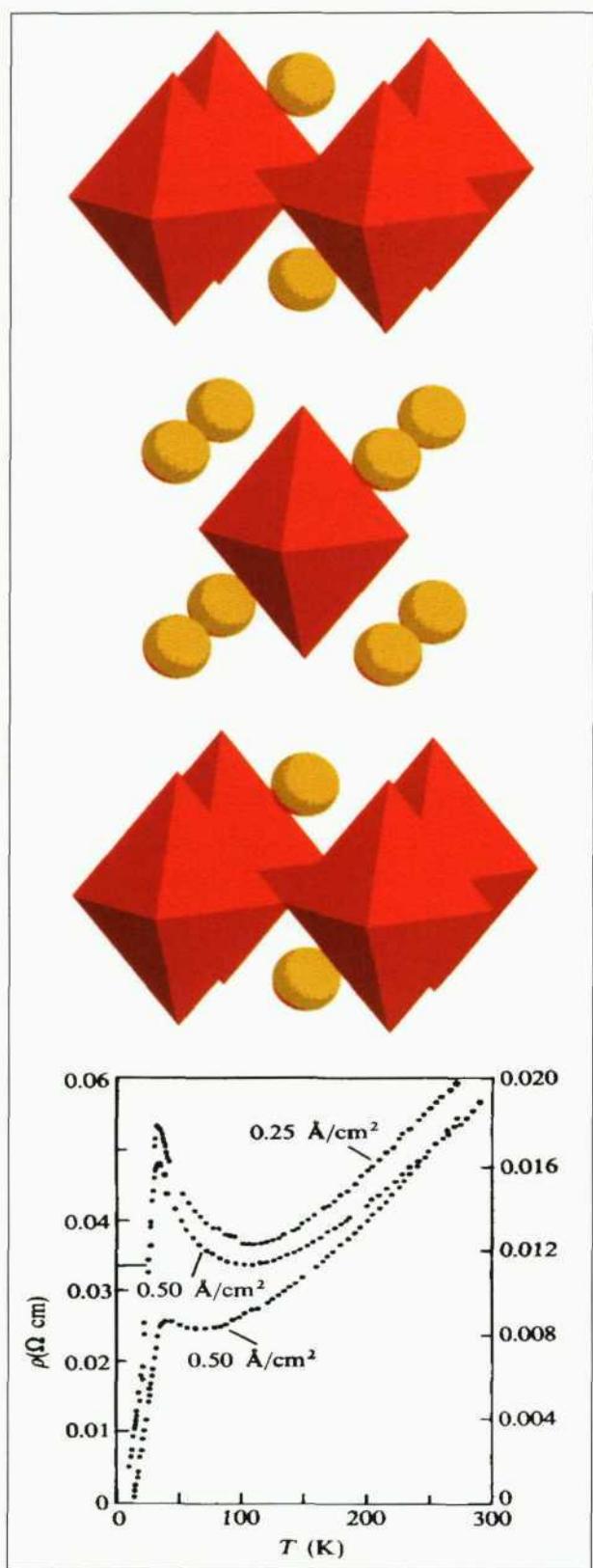


Fig. 9.—Estructura cristalina de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (octaedros  $[\text{Cu}-\text{O}_6]$ ) y átomos de lantano) y variación de la resistividad con la temperatura para el material «Balacuo»:  $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$ , primero de los superconductores denominados «de alta temperatura». (Cortesía del Dr. J. Jorgensen y Elsevier.)

alcanza una  $T_c$  de 19,31 °K, o el  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , con una temperatura crítica de 23,2 °K, que constituye la marca de los actualmente denominados *superconductores clásicos*. Ambos materiales cristalizan con una interesante estructura, denominada A-15, de acuerdo con la clasificación del *Struktur Berichte*, y que no es exclusiva de las combinaciones del niobio, ya que, por ejemplo, el silicio de vanadio ( $\text{V}_3\text{Si}$ ) también la adopta y presenta una temperatura crítica de 18,05 °K.

En realidad, la denominación de superconductores clásicos no tiene nada que ver con la dicotomía *clásica versus cuántica*, especialmente considerando que la superconductividad es, en realidad, un fenómeno cuántico macroscópico, sino con el hecho de que en 1986, Bednorz y Müller descubrieron que un óxido mixto de lanthanio y cobre (figura 9) dopado con un metal alcalino-térreo,  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{M} <> \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), era superconductor con una temperatura crítica de unos 32 °K, que para entonces era realmente muy alta, si bien hoy, cuando se han alcanzado valores de hasta cinco veces más, nos parecen relativamente modestos.

La importancia del descubrimiento de Bednorz y Müller no es grande por el solo hecho de que la  $T_c$  era más alta, sino que, además, mostraba un camino, el del empleo de los óxidos mixtos de cobre y otros elementos, en los que la búsqueda empírica por sustituciones más o menos aleatorias pronto condujo a otra marca, la del óxido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , cuya temperatura crítica es de ~ 92,5 °K (y depende de  $\delta$ ); es decir, que está muy por encima del punto de ebullición del nitrógeno a la presión atmosférica. Obviamente, eso significaba poner la superconductividad al alcance de cualquier laboratorio y abría, al menos en principio, un amplio espectro de aplicaciones potenciales para los superconductores, que anteriormente les estaban vedadas por lo costoso, y quizás aún más por lo engoroso, de la utilización de helio líquido en el sistema de refrigeración.

La búsqueda de superconductores continuó de forma incesante y se pueden señalar en ella diferentes hitos hasta llegar a la situación actual. Así, podemos citar los denominados superconductores de bismuto de fórmula general:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+2+\delta}$ , en los que por una parte se alcanzan temperaturas superiores a 100 °K y por otra están presentes dos capas *consecutivas* de óxido de bismuto (figura 10) que confiere a estos materiales, en general, cuasibidimensionales desde el punto de vista estructural y, en alguna medida también desde el punto de vista superconductor, la posibilidad de exfoliación entre las dos capas.

Esto tiene el interés añadido de que si la capa exterior del material es de óxido de bismuto, es mucho más resistente al ataque de agentes como el agua y el dióxido de carbono, a los que son muy sensibles la mayoría de estos superconductores.

Otro punto singular en el camino hacia la superconductividad a temperatura ambiente, en el que, aún falta un largo trecho (no menos de 130 grados), lo ha supuesto

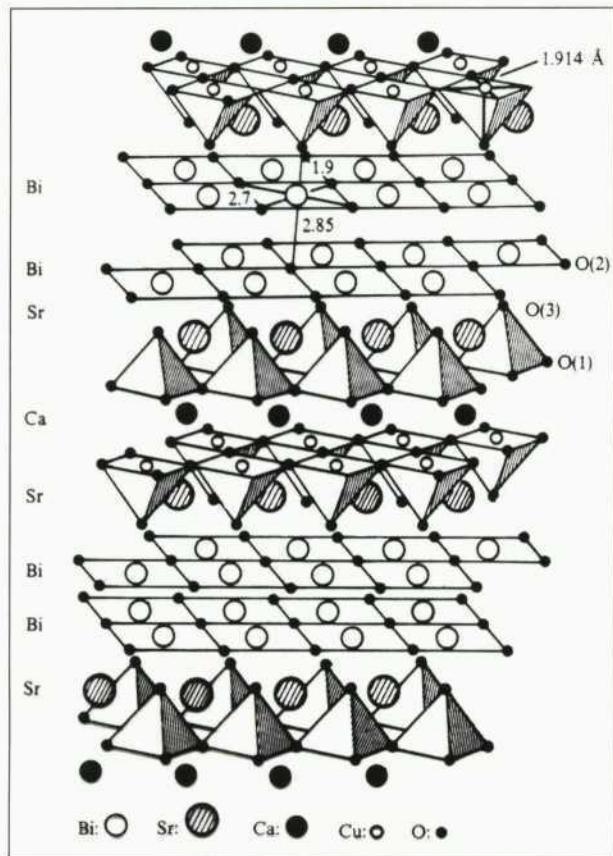


Fig. 10.- Estructura cristalina del superconductor «de bismuto»:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . (Cortesía del Dr. Pierre Bordet.)

to la familia de los denominados superconductores de talio, de fórmula  $\text{Ti}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ , en los que  $m$  puede tener los valores 1 o 2. Ello influye sobremanera en las propiedades superconductoras, en particular en la temperatura crítica (tabla IV), de la misma manera que lo hace el valor de  $n$ , que cuando es igual a 3, se obtienen materiales con  $T_c = 125$  °K, que durante bastante tiempo fue la máxima conocida para los superconductores denominados de alta temperatura.

Tabla IV. Parámetros reticulares y temperaturas críticas óptimas de los «superconductores de talio»:  $\text{Ti}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2+\delta}$  (\*)

$m$	$n$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$T_c$
1	1	3.86	9.69	—
	2	3.85	12.72	70
	3	3.84	15.87	100
2	1	5.46	23.16	20
	2	3.85	29.39	105
	3	3.82	32.26	125

(\*) Tanto los parámetros como la temperatura crítica dependen de  $\delta$ .

Un estudio conjunto de los cupratos superconductores sugiere que todos ellos se caracterizan por una serie de aspectos comunes, entre los que destaca, sobre todo, la presencia de planos Cu-O así como la existencia de elemen-

tos estructurales que, por su contribución a la presencia o ausencia de propiedades superconductoras, se denominan capas reserva de carga.

Así, en el caso del cuprato de talio con  $m = 1$  y  $n = 3$ , que se formula:  $\text{TiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+2}$  (figura 11) existen tres planos conductores y el plano reserva de carga es el plano Ti-O. El conjunto de la estructura queda sustentado por lo que a veces se denomina el esqueleto perovskita, por ser esta estructura de referencia para todos estos materiales. En este caso, el resto perovskita lo componen los planos Ba-O y Ca-O, que en ocasiones incluyen algún elemento trivalente, y muy comúnmente éste es uno de los que constituyen las denominadas tierras raras.

Desde el punto de vista de la composición de dichos materiales, podemos esquematizarlos de la manera siguiente:



que representa respectivamente la *reserva de carga*, el *esqueleto perovskita*, y los *planos conductores*. Dada la relativa complejidad de las fórmulas resultantes, en ocasiones se abrevia la composición mediante los subíndices, y los diferentes superconductores se reflejan como  $m^2(n-1)m$ .

Así pues, si A es bismuto; B, estroncio; C, calcio  $m = 2$  y  $n = 3$ , tendríamos la composición  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , abreviada a Bi-2223, que, en la práctica, requiere la presencia de una cierta proporción de plomo en la capa de bismuto para ser estable, y a la que corresponde una temperatura crítica de unos 110 °K.

La fenomenal progresión de las temperaturas críticas de los múltiples «cupratos» conocidos hasta ahora alcanzó su apogeo, hasta el presente, con el descubrimiento por Putilin y Antipov, entre otros, de los denominados «superconductores de mercurio» a comienzos de 1993. El primero de ellos,  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , constituyó un importante paso adelante, por cuanto, a pesar de alcanzar solamente una  $T_c$  de 95 °K, es decir, muy por debajo de los 125 °K que para entonces se habían obtenido en la familia del talio, esa relativamente elevada temperatura se obtenía para  $n = 1$ , esto es, con una sola capa superconductora. Ello sugirió inmediatamente que si se preparaban los términos superiores, aquellos que presentaban mayores valores de  $n$ , se conseguiría subir la  $T_c$  de manera considerable. Las correspondientes temperaturas para los términos con  $n = 2$  y  $n = 3$  son de 127 °K y 135 °K, respectivamente, a la presión ambiente. Más aún, cuando este último se somete a presiones elevadas, se alcanzan nada menos que los 165 °K bajo una presión de 25 Gpa. Así pues, en los siete años que van entre 1986 y 1993, la temperatura crítica más alta de paso del estado normal al de superconductor ha crecido de 22 °K a 165 °K, esto es, prácticamente siete veces más. Desafortunadamente, las cosas se han detenido ahí, y a falta de una teoría completa, predictiva, de las razones por las que los cupratos son tan buenos superconductores, la investigación empírica, basada en sustituciones razonables en la capa reserva de carga, acompañada frecuentemente de cambios adecuados en la capa

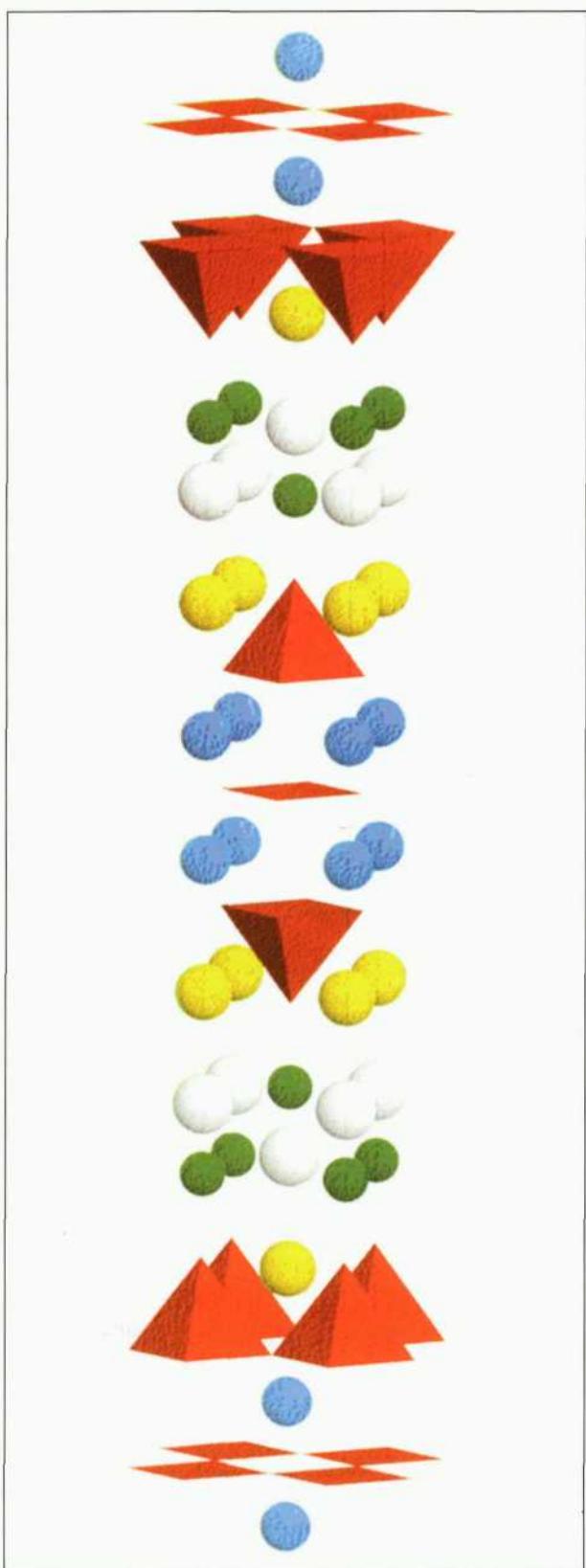


Fig. 11.- Estructura cristalina del superconductor «de talio»  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$  —átomos de calcio: azules, bario: amarillos, bismuto: verde, oxígeno: blancos; cuadrados rojos  $[Cu-O_5]$ ; pirámides cuadradas rojas:  $[Cu-O_5]^-$ . (Cortesía del Dr. J. Jorgensen y Elsevier.)

perovskita para estabilizar el sistema, no han dado, por ahora, temperaturas más altas que las citadas.

Sí se han hecho, no obstante, progresos en otros aspectos de esta investigación. Tal vez uno de los más destacados ha sido la búsqueda de materiales análogos, pero sin elementos tóxicos. En este sentido, la familia de superconductores  $(C/Cu) Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ , con temperaturas críticas de hasta  $117\text{ K}$  a presión normal y hasta  $126\text{ K}$  bajo presión descubiertos simultáneamente por Ihara *et al.*, Alario y Franco *et al.*, y Kavashima *et al.*, supone un paso interesante hacia las posibles aplicaciones de estos materiales. En efecto, la presencia del mercurio en la familia de máxima temperatura crítica supone un inconveniente considerable a la hora de llevar a cabo aplicaciones a gran escala de este tipo de materiales. Recuérdese a este respecto que la Unión Europea, en una directiva de principios de los años noventa, prácticamente prohíbe la presencia de mercurio y elementos congéneros en las baterías eléctricas de uso doméstico.

#### APLICACIONES DE LOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES

La propiedad más espectacular de los superconductores ha sido, sin duda, la de no presentar resistencia al paso de la corriente. A pesar de ello, sus aplicaciones en el transporte de corriente eléctrica, en el que por efecto Joule se pierde en torno a un 12% de la energía transportada, no han sido demasiado utilizadas. Sin embargo, algo comienza a hacerse en ese terreno con los de alta temperatura. En efecto, en la ciudad de Detroit, en el Estado de Michigan (EE. UU.), se va a utilizar cable superconductor de alta temperatura, depositado en forma de cintas, y embutido en torno a un tubo hueco por el que circula nitrógeno líquido. Se trata de un cable para alta tensión destinado al transporte de corrientes elevadas en la red urbana. Inicialmente se instalarán cien metros de dicho cable, y si la experiencia es favorable, y económicamente rentable, se continuará la instalación al resto de la red.

Pero, al no ofrecer resistencia, los superconductores permiten pasar corrientes elevadas, lo que, a su vez, se puede utilizar en la generación de intensos campos magnéticos. Por ello, y como podía esperarse, los campos magnéticos más altos hasta ahora obtenidos son de unos 390 Teslas, se han conseguido en imanes denominados *híbridos*, formados por un núcleo de un metal de los denominados tierras raras —generalmente, el holmio—, que suministra unos 35 T; una envoltura de un *imán de Bitter*, que proporciona hasta 230 T, y una cubierta de material superconductor —generalmente una aleación Nb-Sn y otra de Nb-Ti—, que producen los restantes 125 T. Conviene recordar aquí, para hacerse una idea de la intensidad de estos campos magnéticos, que un Tesla equivale a 10.000 Gauss, o sea unas 20.000 veces el campo magnético terrestre. Por otra parte, se encuentra en construcción en el National High Magnetic Field Laboratory, Estado de Flo-

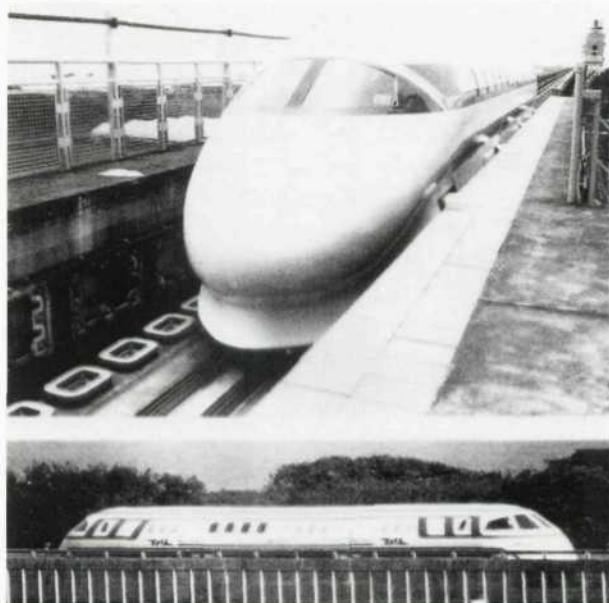


Fig. 12.- Tren japonés de levitación magnética.

rida (EE. UU.), prácticamente a punto de inaugurarse, el mayor imán del mundo, en el que se alcanzarán los 450 Teslas, aproximadamente un millón de veces el magnetismo terrestre. Intensidades de campo magnético aún más altas se pueden obtener en circunstancias bastante excepcionales por medio de corrientes pulsadas en brevísimos espacios de tiempo.

Otra característica importante de los superconductores es la de ser diamagnéticos, esto es, que impiden la entrada en ellos de un campo magnético o lo expulsan si se encuentra en ellos al ser enfriados por debajo de la temperatura de transición. Por esto es posible efectuar con estos superconductores dispositivos de levitación magnética y, a partir de ellos, se han desarrollado sistemas de transporte como trenes, de los que en el aeropuerto de Birmingham, en Inglaterra, hubo uno funcionando durante algún tiempo. El sistema desarrollado actualmente en

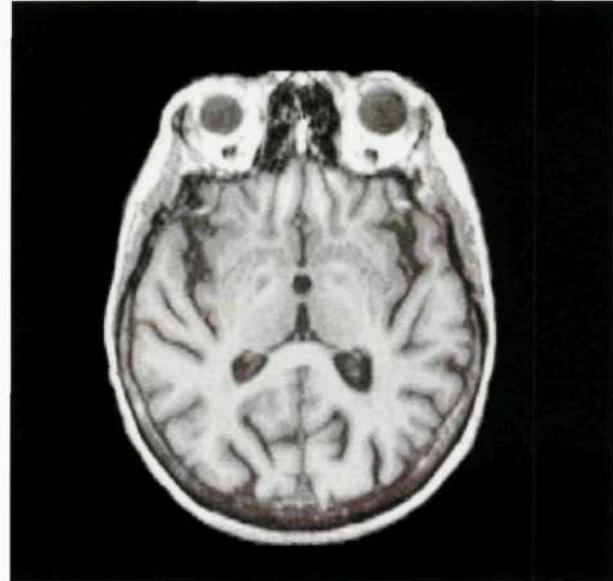


Fig. 14.- Imagen transaxial del cerebro humano obtenida por resonancia magnética nuclear.

Japón (figura 12), todavía en fase experimental, es capaz de alcanzar 500 km por hora, velocidad cercana, aunque algo inferior, a la obtenida por alguno de los trenes convencionales denominados «de alta velocidad».

No obstante, muchas de las aplicaciones de estos materiales derivan de sus propiedades magnéticas y, en particular, de unos dispositivos denominados *Squid*—literalmente «calamar», acrónimo inglés creado a partir de *Superconducting Quantum Interference Device*— que permiten detectar campos magnéticos muy débiles, tales como los que se producen en las corrientes cardíacas o cerebrales. Esto ha permitido desarrollar los magnetocardiogramas (figura 13) y los magnetoencefalogramas, que al no requerir contacto directo entre el detector y el paciente sustituirán a los clásicos y actualmente utilizados sistemas eléctricos equivalentes.

Otra aplicación de gran interés también en el área clínica es la imaginería de resonancia magnética nuclear (RMN), técnica de observación clínica del cuerpo humano (figura 13) basada en el análisis de la orientación del espín nuclear de los átomos de una especie nuclear magnética inocua, como el gadolinio, que para aumentar el contraste se inyecta en el organismo, al interaccionar con ondas de radio en un campo magnético intenso generado por medio de un imán superconductor. En el momento actual, la RMN constituye una de las mejores técnicas de observación clínica, dada la elevada resolución que con ella se consigue (figura 14).

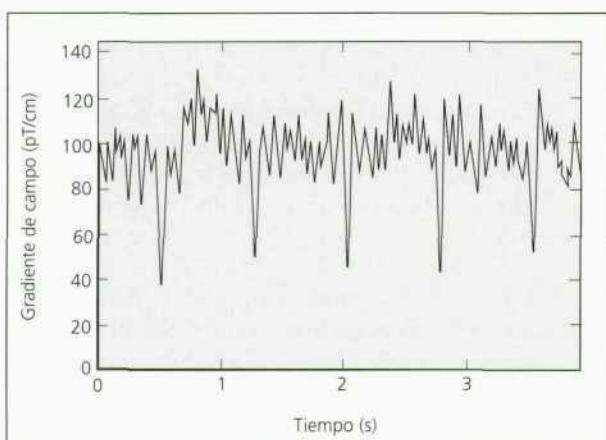


Fig. 13.- Magnetocardiograma hecho con sensores tipo Squid con Ybaco depositado sobre «titánato de estroncio». (Cortesía del profesor Brabetz, Universidad de Jena, Alemania.)

#### PARA TERMINAR

La historia, decíamos al principio, está llena de ejemplos de materiales que nos han hecho la vida más agradable, pero lo más agradable es pensar que, teniendo en

cuenta la vitalidad actual de la Ciencia de Materiales, ésta continuará asombrándonos y, a través de los nuevos sólidos útiles que continuarán descubriendose, tendremos cada vez más posibilidades de disfrutar de nuestro entorno natural. Podemos estar seguros de que los materiales seguirán acompañando a la Humanidad en su viaje a lo largo del tiempo.

#### BIBLIOGRAFÍA

- ALARIO Y FRANCO, M. A., *De superconductores y otros materiales*, Real Academia de Ciencias, Madrid, 1993.
- ALARIO Y FRANCO, M. A., y VICENT, J. L., *Superconductividad*, Eudema Universidad, Madrid, 1991.
- AMATO, *Stuff, the Materials the World Is Made of*, Harper books, Nueva York, 1997, pág. 18.
- CATTLOW, R., y CHETHAM, A. K. (ed.), *New Trends in Materials Chemistry*, Nato ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Londres, 1997.
- HARLOW, G.E., *The Nature of Diamonds*, Cambridge University Press & American Museum of National History, 1998.
- HAZEN, R. M., *The New Alchemists*, Times Books, Nueva York, 1993.
- LIVINGSTONE, J. D., *Driving Force: The Natural Magic of Magnets*, Harvard University Press, Cambridge (Mass.), 1996.
- PIJOAN, J., *Historia del mundo*, Salvat, Madrid, 1969, Tomo 1.
- VOILLOT, P., *Diamants et Pierres Précieuses*, Decouvertes Gallimard, París, 1997.
- ZHONGLI, Z., *Terracotas Quin*, Editorial China Popular, Pekín, 1997.