

Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM

Tratamiento de aguas grises: alternativas técnicas y económicas

Materiales poliméricos microporosos: nuevas expectativas

Superconductividad
y magnetismo

La exploración de arquitecturas
moleculares exóticas

Maniqués y materia

suave: imitando el tejido
biológico

Polymat, un Congreso Internacional
novedoso sobre Ciencia de Materiales

Cien preguntas y cien
respuestas sobre materiales



CONTENIDO



Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Narro Robles
Rector

Dr. Eduardo Bárzana García
Secretario General

Dr. Carlos Arámburo de la Hoz
Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ricardo Vera Graziano
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Editor Responsable
Juan Hernández Cordero

Comité Editorial
Patricia Guadarrama
Enrique Lima
Francisco Morales Leal
Ernesto Rivera
Gabriel Torres

Producción
Editorial Terracota, S.A. de C.V.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Rocío Mireles
Formación: Mayra Alvarado
Ilustraciones: Rodrigo Ramírez Sánchez

Materiales Avanzados es una publicación semestral de 1,500 ejemplares editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Circula de manera controlada y gratuita, mediante suscripciones autorizadas por el Comité Editorial, entre la comunidad científica nacional e internacional. Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en **Materiales Avanzados** siempre y cuando se cite la fuente.

ISSN 1665-7071

Certificado de reserva de derechos al uso exclusivo del título Núm. 04-2003-041612533600-102. Certificado de Licitud de Título 12619 y Certificado de Licitud de Contenido 10191. Impresa en los talleres de [FAVOR DE COLOCAR NOMBRE Y DIRECCIÓN], México, D.F.

Agradecemos a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración.

Impreso en México

- 1 Presentación
- 2 Instrucciones para los autores
- 4 Noticias
- 8 Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales
Ana Martínez
- 9 Materiales poliméricos microporosos: nuevas expectativas
María del Carmen G. Hernández, M.T. Guzmán-Gutiérrez, M.G. Zolotukhin y F.A. Ruiz-Treviño
- 19 Polymat, un Congreso Internacional novedoso sobre Ciencia de Materiales
Ernesto Rivera
- 20 Maniqués y materia suave: imitando el tejido biológico
Rosa M. Quispe Siccha, Crescencio García Segundo, Juan D. Ramírez Martínez, Gerardo Gutiérrez Juárez, Bartolomé Reyes Ramírez y Fernando Arámbula Cosío
- 26 Superconductividad y magnetismo
Francisco Morales Leal
- 32 Tratamiento de aguas grises: alternativas técnicas y económicas
Mariana García Vera y Jesús Gracia Fadrique
- 41 La exploración de arquitecturas moleculares exóticas
Patricia Guadarrama y Serguei Fomine



Celdas solares que imitan las hojas de los vegetales

Científicos de la Universidad de Carolina del Norte han demostrado la factibilidad de hacer celdas solares que imiten los procesos activados por luz en las hojas de las plantas naturales. Estas "hojas artificiales" son dispositivos fotovoltaicos solares basados en un gel acuoso al que se le añaden moléculas sensibles a la luz y electrodos recubiertos con nanotubos de carbono o grafito. Cuando la luz solar estimula las moléculas, se produce electricidad, en forma similar a la que generan las moléculas vegetales al sintetizar los azúcares cuando son iluminadas. A pesar de que estos dispositivos tienen aún una eficiencia baja, el concepto de desarrollar dispositivos flexibles inspirados en la naturaleza para generar electricidad representa una alternativa futura para tecnologías actuales (*Journal of Mater. Chem.* 21, 2011).

Modificaciones nanométricas antibacteriales

Mediante la modificación nanométrica de la superficie de los materiales utilizados para implantes, se ha logrado generar superficies que se parecen a los contornos de la piel natural. Esto ha permitido demostrar que es posible evitar la colonización de bacterias entre una prótesis de titanio y el tejido óseo, produciendo en la superficie del implante una cubierta de células de piel. Científicos de la Universidad de Brown han desarrollado un proceso para atraer las células a la superficie del material, que se basa en limar la superficie de la prótesis de titanio y después someterla a un ataque electroquímico con ácido fluorhídrico para crear estructuras nanotubulares perpendiculares a la superficie. Estas superficies tubulares son colonizadas rápidamente por las células de piel y, con el tiempo, construyen un "sello" natural contra invasiones bacterianas. Otra parte clave desarrollada por el grupo para estos experimentos es una cadena molecular que permite cubrir la superficie implantada con proteínas de crecimiento que ace-



leran la generación de piel. Los resultados de las pruebas de laboratorio han mostrado que es posible duplicar la densidad de las células de piel en las prótesis con este tratamiento (*Journal of Biomed. Materials Res. Part A*, 97A, 2011).



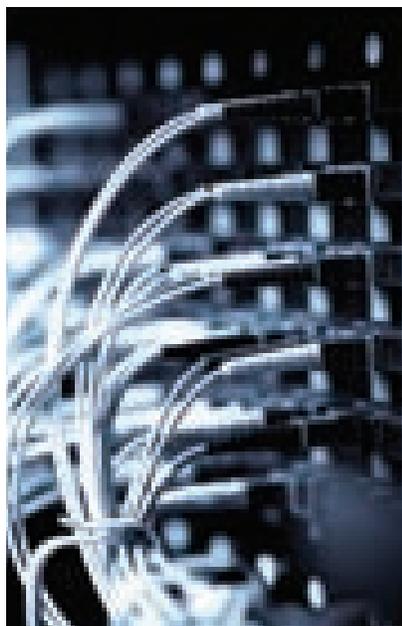
Polímeros termoeléctricos

Uno de los medios para obtener energía eléctrica es la termoelectricidad. La generación de energía por este medio es una de las soluciones parciales al problema energético que ya está presente en el mundo. La termoelectricidad depende de tres características físicas: la conductividad eléctrica (σ), la conductividad térmica (κ) y el coeficiente Seebeck (S). Para tener un material termoeléctrico con posibilidades de aplicación se requiere una conductividad eléctrica alta, una conductividad térmica baja y un coeficiente Seebeck grande. Como se sabe, S tiene que ver con la diferencia de potencial producida por un gradiente de temperatura. La figura de mérito, $ZT=(S^2\sigma)T/\kappa$, indica la eficiencia termoeléctrica del material. Actualmente, las aleaciones basadas Bi_2Te_3 son los materiales termoeléctricos con los que se realizan aplicaciones, y su figura de mérito es cercana a 1. Materiales con una figura de mérito mayor se consideran adecuados para aplicaciones. Los polímeros conductores

presentan una conductividad térmica baja y sus características mecánicas permiten pensar en aplicaciones de área grande y flexible. Bubnova y sus colaboradores lograron obtener una figura de mérito de 0.25 en poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-tosylate (PEDOT-Tos). Aunque la figura de mérito es baja para pensar en aplicaciones prácticas, pone en perspectiva a los polímeros conductores como otra posibilidad de obtener materiales termoeléctricos (*Nature Materials* 10, 429, 2011).

Ferromagnetismo entonado por cargas

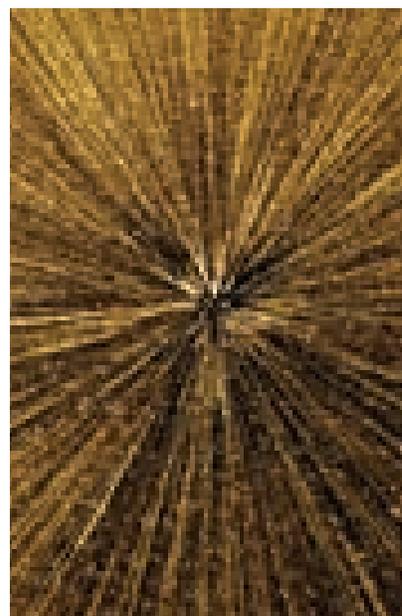
La conductividad eléctrica en un semiconductor puede controlarse mediante un campo eléctrico cuando forma parte de un transistor por efecto de campo (*Field Effect Transistor*, FET). El campo eléctrico aplicado cambia el número de portadores que fluyen en el dispositivo, de hecho el campo eléctrico puede “encender o apagar” la corriente de portadores. Una variación de esta técnica, denominada EDLT (*Electric Double Layer Transistor*) permite modificar las caracte-



rísticas magnéticas de un material. Esto fue demostrado en un EDTL preparado con una película de $Ti_{0.9}Co_{0.1}O_2$ y un electrolito líquido, de tal forma que puede aplicarse una diferencia de potencial entre los electrodos que están en contacto con el compuesto y el electrolito. Este compuesto es paramagnético a temperatura ambiente y permanece en este estado mientras el voltaje entre electrodos es cero. Al aplicar un voltaje se produce una acumulación de carga en la superficie de la película y, como consecuencia, se induce una orientación preferencial de los momentos magnéticos del Co, lo que produce el estado ferromagnético. Este tipo de dispositivo representa una nueva posibilidad para almacenaje de información mediante el control del ferromagnetismo a través del campo eléctrico (*Science* 332, 1065, 2011).

El antiláser y la absorción óptica perfecta

A menos de un año de que sugiriera la posibilidad de desarrollar un absorbedor de luz perfecto, científicos de la Universidad de Yale han demostrado un sistema fotónico capaz de extinguir longitudes de onda específicas de luz. La manera más simple de explicar este sistema es considerar que realiza la función opuesta a la de un láser y por esta razón se denomina “antiláser”. Los sistemas láser convencionales pueden generar haces de luz intensos mediante la emisión estimulada de fotones. Los fotones emitidos tienen la misma longitud de onda y mantienen la misma fase, generándose así un proceso de amplificación que produce un haz de luz brillante y coherente. El antiláser hace exactamente lo opuesto: absorbe por completo longitudes específicas de la luz que entra. Este absorbedor coherente perfecto fue demostrado con el empleo de un resonador construido con dos espejos paralelos que contienen una oblea de silicio. Al iluminar el resonador por ambos



extremos y ajustar las condiciones de iluminación, la luz fue totalmente absorbida por el silicio y la energía se convirtió en calor o en corriente eléctrica. La absorción óptica lograda en estos experimentos fue de 99.4%, aunque en teoría se predice que podría alcanzar 99.999% de absorción. Este efecto es además conmutable, es decir, se puede “encender” o “apagar” mediante el ajuste de las condiciones de iluminación. Las aplicaciones para este tipo de sistemas aún no están bien definidas, aunque se especula que podrían ser útiles para desarrollar *switches* en circuitos integrados totalmente ópticos. En este sentido, al igual que su contraparte, el antiláser es una “nueva solución en busca de problemas” (*Science* 331, 2011).

Catálisis heterogénea en tándem

Un nuevo tipo de catalizadores en capas propone una manera novedosa de realizar varias etapas de reacciones multicatalizadas. Con este tipo de catalizadores se busca que los procesos industriales sean más eficientes



y amigables con el medio ambiente. En este sentido, Gabor A. Somorjai y sus colegas de la Universidad de Berkeley diseñaron catalizadores de nanocristales que constan de dos catalizadores apilados uno encima del otro. Ellos demuestran que el material en capas puede catalizar el proceso de varias etapas en la producción de propanal a partir de metanol y etileno. Los nuevos materiales se diseñaron tomando en cuenta que a menudo los catalizadores, para incrementar su superficie, se componen de metales dispersos en óxidos metálicos. Sin embargo, la interface entre un metal y un óxido de metal también es clave para la actividad catalítica. Así, los científicos aprovecharon el poder catalizador de estas interfaces lo que, aunado a los avances en las técnicas de montaje de nanoestructuras, condujo a la síntesis de los nuevos catalizadores multicapas. Para construir su catalizador heterogéneo en tándem se depositaron monocapas de nanocubos de platino en la parte superior de una base de sílice, luego se agregó una monocapa de óxido de nanocubos de óxido de cerio. La interface entre CeO_2 y Pt catalizó la descomposición de metanol a CO y H_2 . Por otra parte, la interface de Pt- SiO_2 catalizó la reacción de CO y H_2 con etileno para formar propanal. Esta reac-



ción produce propanal incluso más rápido que el método tradicional, que introduce como materia prima CO y H_2 y usa un catalizador Pt- SiO_2 . El catalizador multifuncional SiO_2 -Pt- CeO_2 es un claro ejemplo en el que el sistema es mayor que la suma de las partes. Los científicos pueden controlar la orientación cristalográfica de los componentes mediante el uso de bloques cúbicos de construcción y también controlar la relación espacial de los componentes mediante la deposición capa por capa. Ambas características permiten un ajuste fino de la reactividad del catalizador (*Nat. Chem*, DOI: 10.1038/nchem.1018).

Magma acuoso en la Luna

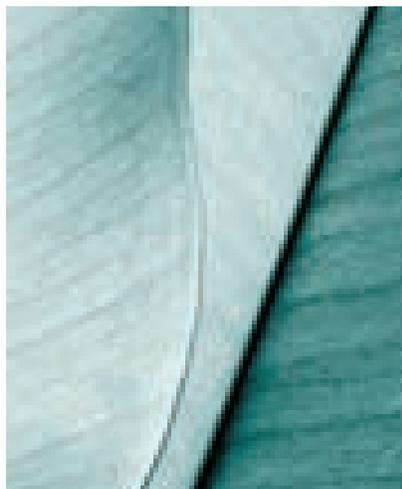
Un nuevo análisis de burbujas de magma atrapadas en antiguas rocas de la Luna muestra que el magma contiene cien veces más agua que la encontrada en análisis anteriores de rocas lunares y que tiene un perfil de volátiles muy parecido al que se encuentra en el manto superior de la Tierra. Este hallazgo podría conducir a un replanteamiento de las teorías de formación de la Luna, según han dicho algunos geólogos reconocidos como Erik H. Hauri, del Instituto Carnegie de Washington. La teoría actual de la formación de la Luna, llamada la teoría del

impacto gigante, sostiene que hace miles de millones de años una roca del tamaño de Marte se estrelló contra la Tierra, perdiendo rápidamente sus compuestos volátiles y formando una Luna seca. Varios estudios recientes de las rocas lunares, con la tecnología de análisis sofisticada que se desarrolló en la última década, han encontrado más agua de la esperada.

En el nuevo estudio, los investigadores se centraron en una muestra conocida como "tierra naranja", colectada en 1972 por los astronautas del Apolo 17. La muestra de color naranja se formó al pie de una fuente de lava hace aproximadamente 3.6 millones de años. El grupo utilizó el análisis de microsonda de iones para ver las burbujas de magma fundido atrapadas en el interior de los cristales de la tierra naranja. Este magma lunar primitivo, al estar atrapado dentro de cristales de olivino, no experimentó desgasificación. Además de los niveles elevados de agua (615 a 1410 ppm), las muestras también contienen altos índices de flúor (50-78 ppm), azufre (612 a 877 ppm) y cloro (1.5 a 3.0 ppm). Estos contenidos tan elevados de volátiles indican que algunas partes del interior de la Luna contienen tanta agua como el manto superior de la Tierra (*Science*, DOI: 10.1126/science.1204626).

La degradación del cromato de plomo en las pinturas de Vincent van Gogh

El oscurecimiento de las zonas originalmente pintadas de amarillo con el pigmento amarillo de cromo (PbCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$ o $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$) es un fenómeno que se observa ampliamente en varias pinturas de Vincent van Gogh, como en la famosa *Los girasoles*. Se hicieron caracterizaciones del cromato de plomo en muestras modelo envejecidas artificialmente y se estableció por primera vez que el oscurecimiento de amarillo de



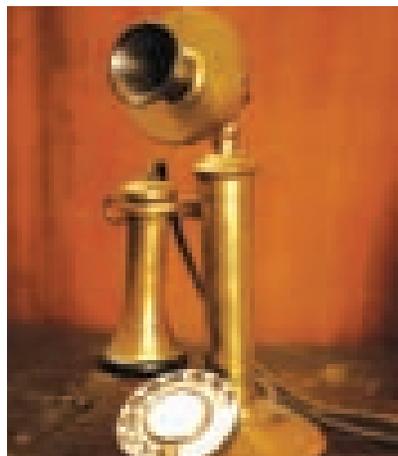


romo es causado por la reducción de Pb-CrO_4 a $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verde), probablemente acompañado por otros compuestos de Cr (III), quizá $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o bien $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cr}_3(\text{OH})_2$. A fin de demostrar que este fenómeno de reducción se lleva a cabo en las pinturas reales, se estudiaron muestras originales de dos pinturas de Van Gogh. Al igual que en las muestras modelo, se usaron técnicas de caracterización de $\mu\text{-XANES}$, $\mu\text{-XRF}$, $\mu\text{-Raman}$ y FTIR. En ambas muestras de pintura se demostró la presencia de cromo reducido. La presencia de Cr (III) fue revelada en áreas específicas y en algunos casos se correlacionó con la presencia de sulfato de bario (*Anal. Chem.*, 2011, 83 (4), pp 1224–1231).

Conmutación en memristores bipolares

Desde hace muchos años, la conmutación de resistencia en dispositivos de película delgada se ha señalado como una buena opción para el desarrollo de memorias de alta densidad. Esto ha motivado el desarrollo de dispositivos tales como el *memristor*, resistores que funcionan de acuerdo con el flujo

de corriente que pasa a través de ellos. El potencial de estos dispositivos para desarrollar memorias electrónicas se basa en su principio de operación: el valor de su resistencia aumenta o disminuye dependiendo de la dirección del flujo de corriente y cuando el flujo se detiene el último valor de resistencia se mantiene. Hasta la fecha, los procesos físicos involucrados en la conmutación de los memristores a escalas nanométricas eran poco entendidos, pero científicos de los laboratorios de Hewlett-Packard, junto con investigadores de la Universidad de California en Santa Bárbara, han realizado un estudio completo de estos procesos. Con el empleo de técnicas de análisis de rayos X fue posible correlacionar las características eléctricas de los memristores con la estructura atómica local y también identificar los procesos químicos y térmicos asociados con la conmutación de resistencia. La posibilidad de estudiar estos procesos en un sólo canal de los memristores ha permitido observar cómo operan todos estos procesos a escalas nanométricas, y sin duda será de gran utilidad para entender mejor la conmutación de resistencia. Gracias a estos resultados, Hewlett-Packard proyecta, para 2014, la incorporación de memristores en dispositivos como teléfonos móviles. Esta tecnología permitiría tener



dispositivos con una memoria embebida diez veces más grande que la actual (*Nanotechnology*, 22, 254015, 2011).

Láseres biológicos unicelulares

Desde su invención, hace más de cincuenta años, los sistemas láser han tenido una gran repercusión en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Los materiales utilizados para generar amplificación óptica y, consecuentemente emisión de luz láser, se han basado en materiales artificiales específicamente diseñados para generar ganancia a frecuencias ópticas. De esta manera, es posible encontrar actualmente sistemas láser basados en líquidos como tintes sintéticos, sólidos como semiconductores y cristales con impurezas, así como gases purificados. Recientemente científicos del Centro Wellman de Fotomedicina, parte del Hospital General de Massachusetts en Estados Unidos, han logrado obtener emisión de luz láser a partir de proteínas fluorescentes en las células, demostrando así que es posible utilizar este medio para generar ganancia óptica. Para esta primera demostración de un láser biológico se utilizó la proteína fluorescente verde, misma que se expresa en algunas células vivas. La energía suministrada a este sistema láser unicelular es pulsada con decenas de nanoJoules y con duración de algunos nanosegundos. Las células funcionan de manera efectiva como microcavidades ópticas de alto factor de calidad (Q) y producen una emisión láser con un ancho espectral angosto (menor de 0.04 nm), con alta direccionalidad y características modales definidas. Además, las células permanecieron vivas aun después de emitir luz láser durante largos lapsos. Se espera que estos efectos sean útiles para desarrollar nuevas técnicas de monitoreo y sensado intracelular. (*Nature Photonics*, junio 2011).

Superconductividad y magnetismo

Francisco Morales Leal,* Departamento de Materia Condensada y Criogenia, IIM, UNAM

Introducción

La superconductividad es un fenómeno de origen cuántico que se refleja en el comportamiento macroscópico de un material. Los materiales en el estado superconductor (SC) presentan dos características intrínsecas: resistencia eléctrica nula y diamagnetismo perfecto o efecto Meissner. Ambos efectos se observan a temperaturas menores a la temperatura característica del material, llamada temperatura crítica, T_c . Dicha temperatura divide el comportamiento del material en un estado considerado normal ($T > T_c$) y el estado SC. El estado superconductor es resultado de la condensación de los electrones que se encuentran en la superficie de Fermi. El proceso de condensación está ligado con una interacción electrónica atractiva entre pares de electrones (pares de Cooper), que se lleva a cabo por medio de la interacción de los electrones con las vibraciones de los átomos (interacción electrón-fonón). Adicionalmente, como resultado de esta interacción el sistema electrónico pasa a un estado de menor energía, lo cual se refleja en la formación de una brecha prohibida (2Δ) en la densidad de estados electrónicos.

Estas y otras características de los superconductores fueron explicadas por Bardeen, Cooper y Schrieffer en su teoría mi-

croscópica propuesta en 1957. Esta teoría, llamada BCS, describe principalmente el comportamiento de los elementos y aleaciones (sobre todo binarias) superconductoras. Sistemas más complejos no pueden describirse completamente con esta teoría.

Además de la T_c existen otros parámetros críticos asociados con la superconductividad, que son la corriente crítica (J_c) y el campo crítico (H_c). Si un SC es sometido a un campo de magnitud mayor a H_c , el superconductor pasa al estado normal. Lo mismo ocurre si se le aplica una corriente eléctrica mayor a J_c . Dado que el campo magnético puede modificar el estado superconductor, fue de interés estudiar el efecto que producen impurezas de elementos magnéticos (metales de transición y tierras raras) en los materiales superconductores. Por ejemplo, se estudió el efecto que producen impurezas de Gd en la temperatura crítica del La ($T_c=5.7$ K). Los estudios mostraron que si hay entre 1 y 2% de impurezas la superconductividad se elimina. La figura 1 muestra la gráfica de la temperatura (T) en función del porcentaje de impurezas de Gd; como se puede observar, la T_c del lantano decrece con el aumento de Gd. Para 3% de Gd la muestra presenta un comportamiento ferromagnético.



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

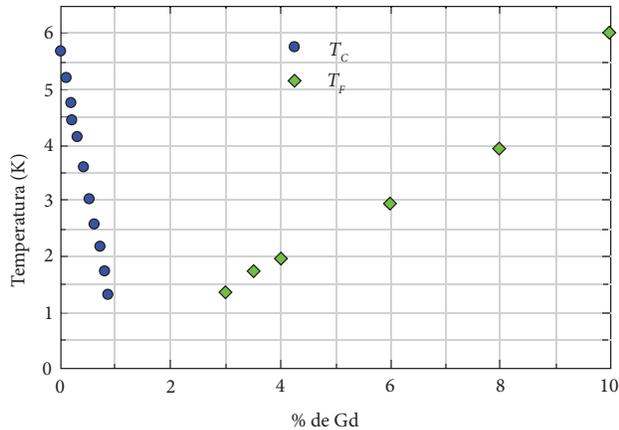


Figura 1. Dependencia de la temperatura crítica superconductora (T_C) y de la temperatura de ordenamiento ferromagnético (T_F) que ocurre en el lantano como función del porcentaje de gadolinio.

co, con una temperatura de ordenamiento (T_F) que se incrementa con el contenido de Gd. Este tipo de observaciones promovieron la idea de que la superconductividad y el orden magnético eran dos procesos que se excluían uno al otro, en otras palabras, que ambos fenómenos no se presentaban en el mismo espécimen. Cabe señalar que existen casos en los que las impurezas paramagnéticas también terminan con la superconductividad.

Hay materiales superconductores con orden magnético

La explicación de la pérdida de la superconductividad en presencia de impurezas magnéticas es resultado de la interacción del espín de los electrones con los momentos magnéticos asociados con las impurezas. Cuando se presenta una interacción entre el momento magnético del átomo y un electrón de un par de Cooper, se modifica la dirección del espín del electrón faltando a la condición de que los electrones que forman el par de Cooper deben tener espines opuestos, como consecuencia, el par de Cooper se rompe. La condición de que un par de Cooper debe tener momentum y espín opuestos se estableció en la teoría BCS.

El descubrimiento de nuevos materiales superconductores cambió radicalmente la idea de la exclusión entre superconductividad y orden magnético, ya que en la década de 1970 se descubrieron materiales superconductores con ambos fenómenos en el mismo espécimen. En este artículo se describen algunas de las características físicas que identifican a diferentes grupos de superconductores que presentan orden magnético.

Los compuestos que aquí se mencionan no representan una lista exhaustiva de los superconductores con orden magnético, hay algunos más que, por limitaciones de espacio, no se mencionan.

Fermiones pesados

A finales de la década de 1970, se descubrió una serie de compuestos con una característica muy peculiar que llamó mucho la atención: la masa efectiva electrónica (m^*) era mucho mayor que la masa del electrón libre (m_e), por esta razón fueron etiquetados como fermiones pesados (FP). El primer FP descubierto fue el CeCu_2Si_2 , que presenta superconductividad y orden antiferromagnético (AFM) en el mismo espécimen. Un comportamiento que, como ya se mencionó, se consideraba inexistente. En este compuesto la $T_C=0.6$ K y la temperatura de ordenamiento magnético es $T_N=0.7$ K, T_N es la temperatura de Néel. Para este compuesto se encontró que $m^* = 220 m_e$. Cabe aclarar que no todos los FP presentan superconductividad y orden magnético. Al considerar los elementos que forman los FP se observa que contienen elementos de las tierras raras y actínidos. Estos elementos se caracterizan por tener capas electrónicas $4f$ y $5f$ semillenas, siendo el Ce, Yb y U los elementos más típicos en los FP. En estos compuestos las bandas f se traslapan con la banda de conducción, con lo cual algunos electrones f pasan a formar parte de la banda de conducción. Hay que recordar que en general los electrones f están localizados y son responsables de las propiedades magnéticas.

El URu_2Si_2 es un ejemplo en donde se aprecia una clara coexistencia entre superconductividad y AFM. Este SC presenta una transición a un estado antiferromagnético a $T_N=17.5$ K y pasa al estado superconductor a $T_C=1.35$ K. En este caso se observa que a T_N se abre una brecha en la densidad de estados



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

electrónicos cuyo origen se debe a la formación de una onda de densidad de espín (ODE). A la temperatura de transición al estado SC, como es de esperarse, se abre la brecha superconductora. Estas brechas se abren en diferentes regiones de la superficie de Fermi y ambas existen a temperaturas menores a T_C . Respecto al tamaño de la brecha asociada con la ODE y el SC, se ha reportado que difieren por un orden de magnitud, como se observó con experimentos de contactos puntuales. Como se mencionó, la brecha que se observa en el estado AFM se asoció con la formación de una onda de densidad de espín, sin embargo, actualmente se considera que el parámetro de orden asociado con la transición observada a 17.5 K es desconocido, por lo que en la literatura se le llama parámetro de orden oculto. La determinación de este parámetro de orden oculto es un problema sin resolver hasta la fecha.

Superconductores ferromagnéticos

Las familias RMO_6X_8 ($\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) y RRh_4B_4 (R representa los elementos de las tierras raras) son compuestos que presentan superconductividad y orden magnético. En la mayoría de estos compuestos la superconductividad coexiste con un orden magnético del tipo AFM. Sobresalen los casos del ErRh_4B_4 y del HoMo_6S_8 , dos superconductores con los cuales se puede ejemplificar la competencia entre orden ferromagnético (FM) y la superconductividad. Estos dos materiales presentan el efecto conocido como superconductividad re-entrante. Este efecto consiste en lo siguiente: al enfriar el material desde el estado normal y alcanzar la temperatura crítica (T_{C1}) el material pasa al estado SC como es lo usual. Al disminuir más la temperatura el material recobra el estado normal a T_{C2} , temperatura que es comparable con la temperatura de ordenamiento FM (T_P). En medidas de R vs T este efecto se manifiesta en que la resistencia eléctrica es cero únicamente entre T_{C1} y T_{C2} . Este comporta-

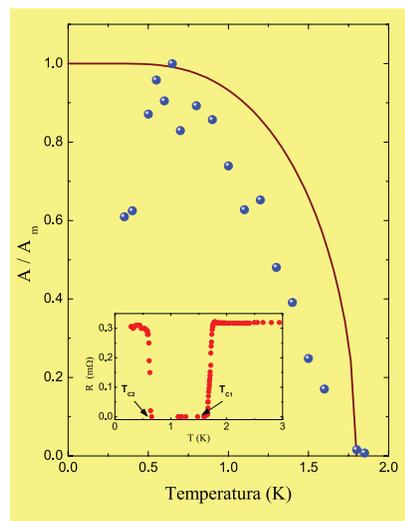
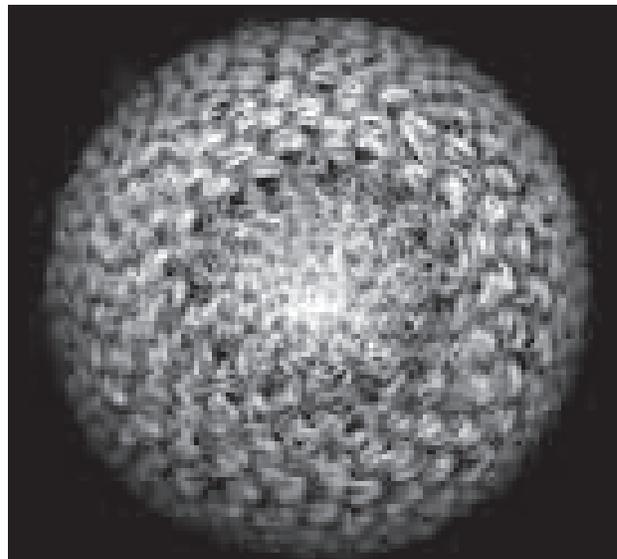


Figura 2. Variación del área bajo las curvas $dV/dI(V)$ en función de la temperatura. La curva continua es el comportamiento de la brecha superconductora en función de la temperatura según la teoría BCS. La gráfica interior muestra la dependencia de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

miento se puede observar en la gráfica interior de la figura 2. Respecto al orden de las transiciones, se puede mencionar que la transición que ocurre a T_{C2} es de primer orden, a diferencia de la transición a T_{C1} , que es de segundo orden.

Mediante experimentos de contacto puntual en HoMo_6S_8 se analizó el área bajo las curvas de la resistencia diferencial (dV/dI) en función del voltaje (V), que se considera que está relacionada con la brecha superconductora. El área en función de T se incrementa conforme la temperatura disminuye, sin embargo, a T_{C2} el área disminuye. Este resultado sugiere que la superconductividad persiste en el estado FM, lo cual implica una coexistencia. El hecho de que a T ligeramente mayor que T_{C2} se presente una distribución no homogénea de dominios FM y superconductor podría servir como base para decir que a $T < T_{C2}$ esta distribución de dominios persiste con la característica de que los dominios magnéticos se incrementan conforme disminuye T .

Superconductores cerámicos

El descubrimiento de los superconductores cerámicos, también denominados cupratos o superconductores de alta temperatura crítica de transición, además de su temperatura crítica tan alta (T_C entre 30 K y 133 K), trajo nuevamente la presencia del magnetismo al panorama de la superconductividad. Estos materiales presentan un comportamiento físico muy variado dependiendo del “dopado”, que se logra mediante la sustitución de algún elemento o debido al contenido de oxígeno. La figura 3 muestra el diagrama de fase, temperatura vs dopado (x) de dos superconductores cerámicos; $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, un superconductor cuyos portadores de carga son electrones y el $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, en donde los portadores de carga son huecos.

Por lo que se refiere a la superconductividad y el magnetismo, ambos superconductores presentan regiones similares; una región superconductor y una región AFM. Como se puede observar en la figura mencionada, la región en la que tienen un comportamiento AFM ocurre para un dopado bajo, en donde por lo general tienen un comportamiento tipo aislante eléctrico. La cercanía entre las regiones AFM y SC sugiere que la formación de pares de Cooper podría estar mediada por fluctua-

que es resultado de la formación de pares de Cooper que no están correlacionados. Un aspecto importante en los superconductores cerámicos es su sorprendente diversidad en el comportamiento de los vórtices, aspecto que se estudia actualmente.

El caso del compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ es de interés, ya que este SC presenta orden magnético y superconductividad. El $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ tiene una transición de tipo FM a temperaturas entre 133-136 K y una T_C entre 15-40 K. En este caso se consi-

Los superconductores cerámicos presentan un comportamiento físico muy variado que depende del “dopado”

ciones de espín y no por fonones, como establece la teoría BCS. Esta consideración está respaldada por el hecho de que el efecto isotópico de los compuestos con la T_C óptima es prácticamente cero ($T_C \propto M^\alpha$ con $\alpha \approx 0$, M es la masa isotópica de alguno de los elementos que forman el SC), lo cual sugiere que la participación de los fonones es poco importante en el proceso de la superconductividad. Cabe señalar que $\alpha = 0.5$ según la teoría BCS. Continuando con la descripción del diagrama $T-x$, en el caso del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, puede observarse que entre la región AFM y la SC se comporta como un vidrio de espín (SG). A temperaturas mayores que la T_C existe una región en donde se ha observado la presencia de una seudobrecha, delimitada por una temperatura característica T^* , a partir de la cual se inicia el estado normal. El origen de esta seudobrecha no está bien determinado hasta hoy. En esencia se manejan dos hipótesis: una propone que el origen se debe al magnetismo y la otra dice

dera que el orden FM es de tipo itinerante. El orden magnético se ha asociado con los momentos magnéticos del Ru, ya que el momento magnético del Gd parece no participar a $T > 4$ K. En vista de este resultado, y con la idea de reforzar el magnetismo, se ha sustituido parcialmente el Ru por Fe. El resultado de estas sustituciones es la disminución de la T_C y de la T_F con el aumento de Fe. Está claro que en este tipo de compuesto hay coexistencia de FM y SC. Una posible explicación de este hecho es considerar que el parámetro de orden magnético de los momentos del Ru está confinado a los planos RuO_2 , de tal forma que su influencia sobre los planos de CuO_2 es mínima, lo que disminuye la probabilidad de rompimiento de pares de Cooper, sin embargo el magnetismo prevalece sobre la superconductividad al medir la magnetización como función de la temperatura.

Borocarburos

Los borocarburos son aleaciones intermetálicas con fórmula $\text{RM}_2\text{B}_2\text{C}$, en donde R corresponde al itrio o a un elemento de las tierras raras y M puede ser Ni, Pt o Co. En estas aleaciones se tiene la presencia de electrones de capa $4f$ de las tierras raras y electrones d de los elementos intermetálicos. La presencia de este tipo de electrones origina que algunos de los borocarburos presenten tanto superconductividad como orden magnético. Sobresale el caso del $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, que presenta superconductividad y FM. Este compuesto pasa al estado SC a $T_C = 10.5$ K, al bajar la temperatura pasa por un estado AFM a 6.8 K para finalmente adquirir un orden FM débil a 2.3 K. En el caso del $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se presenta superconductividad re-entrante cuando se somete a un campo magnético de 0.13 T, el mismo efecto se obtiene al sustituir parcialmente el Ni por Co. Este SC tiene una $T_C = 8$ K y una $T_N = 5.2$ K, en este intervalo de temperatura se considera una coexistencia entre AFM y SC.

Es importante destacar el papel de los electrones f que, como en el caso de los fermiones pesados, juegan un papel trascen-

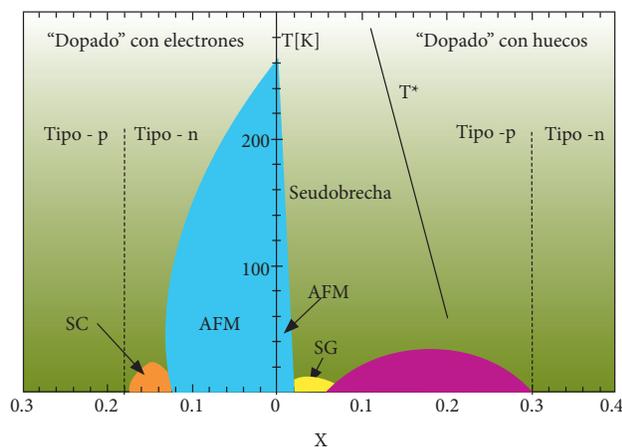


Figura 3. Diagrama de fase $T-x$ de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (izquierda) y de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (derecha), en el primero los portadores de carga son electrones, mientras que en el segundo son huecos. Es notable la simetría del diagrama en el sentido de que en ambos compuestos se tiene una región antiferromagnética y una región superconductor.

dente en el comportamiento magnético y SC. El compuesto $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ se considera un fermión pesado, ya que el coeficiente del término lineal en el calor específico es de $530 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$, indicativo de una masa efectiva del orden de $100 m_e$. Sin embargo, en este compuesto no se observa ni orden magnético ni superconductividad, al menos hasta una temperatura de 50 mK. Dado que tanto el Ni como el Co son elementos magnéticos, resulta sorprendente que no contribuyan al magnetismo en esta familia de compuestos.

Superconductores basados en Fe

Recientemente se descubrió el compuesto $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ con una $T_C = 26 \text{ K}$. Aunque resulta sorprendente la presencia de un elemento ferromagnético como el Fe en un compuesto SC, existe el antecedente de que el Fe sometido a presiones entre 15 y 30 GPa presenta superconductividad con una T_C cercana a 2 K. Los superconductores basados en Fe se consideran como superconductores de alta temperatura, ya que se han reportado temperaturas hasta de 56 K. Hasta ahora se han encontrado cuatro familias de estos compuestos: LaFeAsO , BaFe_2As_2 , LiFeAs y FeSe , en donde el As puede ser reemplazado por un elemento de la columna VA o VIA; en cuanto al La, éste puede ser sustituido por Ba, Ca, Li o K. A semejanza de los cupratos, en donde se forman planos de Cu-O, en estos compuestos se forman capas corrugadas de Fe-As en las cuales, según pensamos, se lleva a cabo el proceso de superconducción. Una característica común de estos compuestos, además de la superconductividad, es que al enfriarse el compuesto se presentan fluctuaciones de espín que concluyen en la formación de una ODE. Como en el caso de los cupratos, la T_C depende de la concentración de portadores, que se modifica mediante la sustitución parcial de alguno de los elementos por otro con valencia diferente. La figura 4 muestra el diagrama de fase T - x del

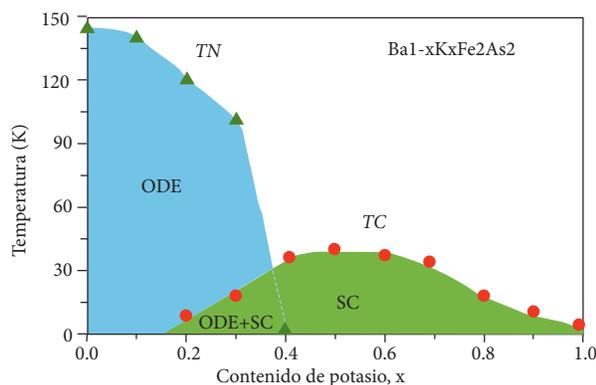


Figura 4. Diagrama de fases temperatura–contenido de potasio en el $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. El contenido de potasio determina el comportamiento tanto magnético como superconductor. Nótese la región de coexistencia de la superconductividad y la ODE.



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Como se observa, a concentraciones bajas de potasio el compuesto presenta una ODE, una región superconductora para $0.2 < x < 1$ y una región en donde ambos comportamientos coexisten ($0.2 < x < 0.4$). A la temperatura de la transición magnética también se presenta una transición estructural; a altas temperaturas es tetragonal y a $T < T_N$ es ortorrómbica.

Conclusiones

Finalmente y a manera de conclusión puede decirse que los materiales superconductores que presentan orden magnético no son tan escasos y que el orden magnético puede desempeñar un papel preponderante en el origen de la superconductividad. También está claro que queda mucho por entender en este tipo de superconductores.

Lecturas complementarias

- K.H. Muller, V. N. Narozhnyi, “Interaction of Superconductivity and Magnetism in Borocarbide Superconductors”, *Rep. Prog. Phys.*, **64** (2001) 943-1008.
 - P.C. Canfield, “Fishing the Fermi Sea”, *Nature Physics*, **4** (2008) 167-169.
 - P.W. Klamut, “Superconductivity and Magnetism in the Ruthenocuprates”, *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008) 093001.
 - C. Day, “Iron-Based Superconductors”, *Physics Today*, **62** (2009) 36-40.
 - J. Plagione, R.L. Greene, “High-Temperature Superconductivity in Iron-Based Materials”, *Nature Physics*, **6** (2010) 645-658.
- *fmleal@unam.mx