ISSN: en trámite

# Materiales Avanzados

N° 1 • Año 1
Julio-diciembre 2022

## ¡Celebramos 20 años!

Instituto de Investigaciones en Materiales

# Universidad Nacional Autónoma de México

**Rector**
Dr. Enrique Graue Wiechers

**Secretario General**
Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

**Coordinador de la Investigación Científica**
Dr. William Lee Alardín

# Instituto de Investigaciones en Materiales

**Director**
Dr. José Israel Betancourt Reyes

**Secretario Académico**
Dr. Jaime Enrique Lima Muñoz

**Editora responsable**
Dra. Rocío De la Torre Sánchez

**Coordinador editorial y de divulgación**
Astron Rigel Martinez Rosas

**Comité editorial:**
Dr. Armando Reyes Montero
Dr. Chumin Wang Chen
Dr. Elí Sánchez González
Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
Dr. Joaquín de la Torre Medina
Ing. Maricela Zapata Arroyo
Dr. Michel Rivero Corona

**Producción:**
Editorial IIM
Editor científico: Rocío De la Torre Sánchez
Comunicación Pública de la Ciencia: M. C. Julieta Reyes Arango
Editor digital: Omar Alejandro Pompa García
Diseño editorial: Celic Martínez Cañedo

La reproducción del material aquí mostrado se permite siempre y cuando: se cite esta revista, se reconozca a los autores y no sea utilicado con fines comerciales.



**CDMX, 15 de Diciembre del 2022**

## Presentación

Poco a poco retomamos las actividades presenciales y en este número 1 de la revista Materiales Avanzados consideramos bastante pertinente darnos tiempo para reflexionar en torno a las enseñanzas, retos afrontados y oportunidades que nos dejaron no solo estos meses de pandemia, sino de dos décadas de historia que nuestra revista lleva en circulación. Comenzaremos con un recuento histórico que narra los orígenes de la revista desde aquel primer número publicado en el verano del 2003. Continuamos con una selecta curaduría de artículos, misma que estuvo a cargo del comité editorial con representantes de cada uno de los Departamentos del Instituto. Con esto se construye una línea narrativa que abarca nada menos que veinte años de historia de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales vista a través de las publicaciones y trabajos originales de varias decenas de autores, colaboradores, investigadores y técnicos académicos. Mientras avanza en la lectura de este número podrá observar un panorama cronológico de algunas de las líneas de investigación más discutidas por nuestros académicos, temas que en su tiempo fueron tendencia y también algunos gustos personales por ciertas áreas del conocimiento. Con esta perspectiva histórica y con el justo reconocimiento a los pilares fundadores de nuestra revista nos preparamos para emprender un nuevo capítulo de la Revista Materiales Avanzados del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Dra. Rocío de la Torre, Editora responsable

## Editorial

MATERIALES AVANZADOS, Año 1, No. 1, julio-diciembre 2022, es una publicación semestral editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Alcaldía Coyoacán, C.P. 04510, a través del Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, Cd. Mx., México. Tel. *(55)56224500* y *(55)56224581*, **https://www.iim.unam.mx/revista/** Editora responsable: *Dra. Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez*, **vinculacion@materiales.unam.mx**. Reserva de Derechos al uso Exclusivo No. 04 - 2014 -062610312300 - 203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN: en trámite.

**materialesavanzados@iim.unam.mx**

# Índice


6 **A -casi- 20 años de Materiales Avanzados**
*Astron Martínez*

11 **Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria**
*Enrique Lima*

19 **Los materiales de implante**
*María Cristina Piña Barba*

30 **Carbono amorfo y cuasidiamante**
*Sandra Rodil*

42 **Nanocúmulos de silicio: hacia el láser de silicio**
*Guillermo Santana, Juan Carlos Alonso*

55 **Óptica no lineal en materiales orgánicos y polímeros**
*Ana Laura Pérez–Martínez y Takeshi Ogawa*

64 **Polimerización electroquímica**
*Juan Manuel Reyna González y Ernesto Rivera*

74 **Superconductividad y magnetismo**
*Francisco Morales Leal*

82 Grafeno: un material con potencial para la tecnología electrónica del futuro
*Claudia Bautista Flores, José Luis Benítez Benítez y Doroteo Mendoza López*

92 Polímeros de coordinación porosos (PCP) como nuevas plataformas energéticas: la importancia de los centros metálicos insaturados
*Argel Ibarra*

102 Materiales multiferróicos: una nueva alternativa para la conversión de energías
*Ulises Acevedo Salas y Raúl Valenzuela*

113 Espumas metálicas y sus aplicaciones
*Gabriel Ángel Lara R., Ignacio A. Figueroa Vargas, Omar Novelo Peralta*

120 Transformación espontánea de películas metálicas a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales
*Lizeth Avila-Gutiérrez, Olivia Hernandez-Cruz, Josué E. Romero-Ibarra, Gonzalo González, C. Alejandro Ibañez- Pinacho, Mikhail G. Zolotukhin.*

126 Un acercamiento a la Nanoescala
*José Alberto Ruiz Gayosso y Yareli Rojas Aguirre*

135 Celdas de combustible a hidrógeno
Karina Suárez Alcántara

# A –casi– 20 años de Materiales Avanzados

Astron Martínez
Coordinador editorial y de divulgación - IIM

Algunos institutos universitarios de investigación de la UNAM (y sus respectivas líneas de investigación científica) no pasaron "la prueba del tiempo". El Centro de Investigación sobre Fijación de Nitrógeno, en Cuernavaca, fue una moda ochentera y noventera antes de dejar de existir; el Centro de Ciencias de la Materia Condensada en Ensenada, Baja California, cambió de nombre a Centro de Nanociencias y Nanotecnología. Fue exactamente en este tiempo, en estos primeros años del nuevo milenio que, durante la ola de cambios administrativos dentro de nuestra Universidad, surge esta revista científica. La Revista Materiales Avanzados sí pasó prueba del tiempo y muestra de ello es que usted se encuentra leyéndola ahora mismo, a 20 años de aquella visionaria idea original de Luis Enrique Sansores para crearla y compartirla con la comunidad universitaria.

"(...) había muchas revistas científicas de todos los temas, entonces, nuestro director, Luis Enrique Sansores, tuvo la idea de hacer una revista, pero una revista diferente, una revista de difusión pero también de divulgación (en esos años, revistas de divulgación no había tantas)".

Para no correr el mismo

Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas.

destino que los mencionados institutos y centros de investigación (que pasaron a ser anacrónicos) era menester ponerse de acuerdo en cuanto a cuál era exactamente el campo de estudio de la ciencia e ingeniería de materiales. ¿Qué son exactamente los materiales? En el 2003, en el instituto, ya eran reconocidos los departamentos de Estado sólido, Polímeros y el de Materiales cerámicos; los de Reología y Materia condensada vendrían después. Con esta división semántica y el apoyo de la planta de investigadores fue que en el 2011 se llegó a la definición de que los materiales son aquellos compuestos o mezclas de compuestos que, gracias a sus propiedades físicas, químicas o biológicas, satisfacen alguna necesidad del ser humano. Aquí también viene el primer cambio, pues durante los primeros años de esta revista se concebían a los materiales como sustancias o compuestos que se utilizan para algún propósito predeterminado (luego se añadiría "que atraviesan por un proceso y que se utilizan...").

Y es que la ciencia e ingeniería de materiales ha cambiado mucho en las casi dos décadas que lleva publicándose ininterrumpidamente esta revista. Los invitamos a leer aquellas primeras secciones de noticias científicas para darse una idea de ello: ¿Cuántas veces fue batido el récord de temperatura para

Portada número 1 de la revista Materiales Avanzados.

superconductores (con apenas semanas de diferencia)? ¿Cuáles personas investigadoras (que en aquel tiempo eran nombres desconocidos) puede reconocer y años después nos enteraríamos de su nominación para tal o cual distinción o premio? Colaboradores que ya no están, líneas de investigación enteras que prometían revolucionar la ciencia y nunca lo lograron. Esta revista fue testigo del nacimiento del grafeno y el boom de los nanotubos de carbono (y su respectivo premio Nobel). Eventos astronómicos, efemérides, ciencia básica, el último hit o tendencia de moda en tecnología y software, modelos teóricos —ahora rebasados— del funcionamiento del cuerpo humano y de los sistemas vivos, temas ambientales y, por supuesto, aquellas imperdibles curiosidades científicas o tecnológicas.

Las noticias científicas siempre pasaron por la curaduría de la doctora Ana Martínez, primera editora de esta revista. Ella recuerda cómo las redactó, siempre en un párrafo sencillo y de fácil lectura, privado de pretensiones y siempre con esa chispa de curiosidad. En tiempos recientes, los divulgadores científicos reconocemos y nombramos ese tipo de divulgación como Modelo flash o Divulgación Tweet (nombre que proviene de la restricción en el número de caracteres impuesta por la popular red social Twitter). Y es que la buena ciencia, igual que el buen arte, además de breves también tienen un carácter predictivo. Cargados de sensibilidad y talento, ambos son capaces de adelantarse a su tiempo. De esta forma, una década y media antes de la estandarización de la longitud máxima para los textos informativos exprés, Ana Martínez preveía el acelerado ritmo de vida académico que nos describe actualmente. Ella menciona que se inspiró en el estilo de periodismo científico que en ese tiempo era manejando por la revista semanal Chemical & Engineering News,

Portada número 6 de la revista Materiales Avanzados.

de la American Chemical Society, pero yo veo diferencias sustanciales con la línea editorial manejada por C&EN de aquel tiempo. Quizá lo más notorio fue incorporar referencias de arte universal y cultura, al igual que destacables avances latinoamericanos. Al respecto me dicen que todo el diseño y arte gráfico de la revista, desde el primer número, estuvo encaminado "a dar a conocer artistas locales (arte mexicano y latinoamericano actual) en nuestra revista". Cabe recordar que esta investigadora contaba ya con la experiencia previa del trabajo editorial dentro de la revista Educación Química, en donde estuvo desde sus inicios y de la que estuvo al frente por varios años. "Ahí aprendí cómo trabajar en un comité editorial y sus funciones específicas dentro de una revista arbitrada".

Las limitantes tecnológicas para realizar el diseño editorial, que inició Pilar Tapia, no fueron obstáculo para una brillante ejecución que incorporaba láminas a color, muchas imágenes, tipografías atractivas, fotografía y un texto armónico. Ella fue quien hizo la labor titánica de convencer a los diferentes artistas, pintores y fotógrafos de prestar su arte para ilustrar los prime-

Portada número 13 de la revista Materiales Avanzados.

ros números de la revista. Fue Roberto Escudero quien le sugirió a Pilar Tapia el diseño de la portada y otros elementos tomados de una laureada revista norteamericana impresa (a la que estaba inscrito y conoció durante una estancia que hizo en el extranjero) "tomé la idea de ahí porque (esa publicación) había ganado muchos premios Pulitzer y todo". Ya sea con nitrógeno líquido, superimanes, altas presiones o temperaturas súper frías, este investigador tiene un amplio repertorio experimental lleno de anécdotas que puede platicarle. De igual manera recuerda la invitación que le hizo Luis Enrique Sansores para formar parte de este proyecto al que también se sumaron Larissa Alexandrova y Doroteo Mendoza. Los extensos artículos inaugurales de estos dos últimos investigadores muestran el gran compromiso de la revista con la comunicación pública de la ciencia, hablando de temas de actualidad atemporales que se han convertido en clásicos; del carácter pedagógico y complementario a la formación universitaria de científicos, y del ánimo de la revista para que fuera leída tanto por el público especializado como por interesar al público general en temas científicos (y en sus respectivos departamentos dentro del instituto). Es posible visitar a la mayoría de las personas que fundaron la revista Materiales Avanzados, también es bastante enriquecedor escucharles y preguntarles: ¿qué ha cambiado desde aquellas palabras suyas impresas en tinta hace casi dos décadas?

Portada número 23 de la revista Materiales Avanzados.

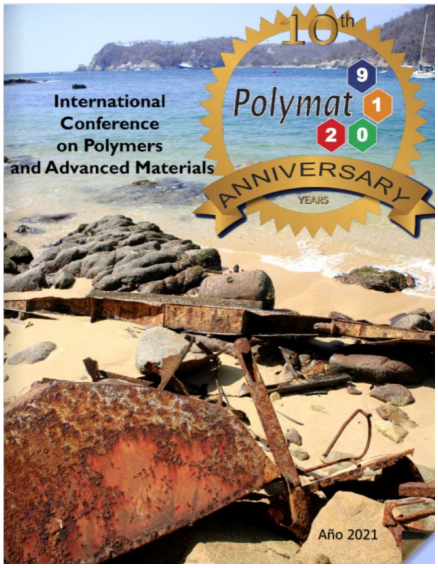
Pedro Bosch Giral tuvo la idea de instaurar la sección de reseña del libro. Su gusto por la literatura y los libros pudo aterrizarlo escribiendo ensayos de textos que comparte con nosotros desde el número 5 de esta revista. Primero como una extensión de la sección de Noticias, para después convertirse en una sección independiente dentro de las publicaciones semestrales. Aquí yo veo otro salto importante y predictivo de lo que años después los divulgadores científicos llamaríamos Literatura expandida, una forma de romper la cuarta pared con las personas lectoras de nuestra revista e interactuar con ellos en un diálogo atemporal. El Departamento de vinculación y comunicación, liderado por la doctora Rocío de la Torre, cuenta con materiales y recursos multimedia que justamente utilizan esta estrategia, en pequeñas cápsulas de video, publicaciones en redes sociales y otros recursos electrónicos que puede consultar en la página oficial del instituto.

En el desarrollo histórico de esta revista es bastante evidente el aumento de artículos relacionados con

Portada número 33 de la revista Materiales Avanzados.

modelos computacionales, simulaciones, física y química teórica, cuántica y cálculos asistidos por supercomputadoras. Los investigadores entrevistados recuerdan el lento proceso de ir a las instalaciones de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (ahora DGTIC) para hacer sus cálculos, utilizando respaldos analógicos para transportar la información y esperando a que corrieran sus operaciones durante toda la noche para descubrir, hasta el día siguiente, si algo había fallado antes de comenzar de nuevo. En cuanto a la física y química teóricas, recuerdan las aportaciones del doctor Alberto Valladares y el propio Luis Enrique Sansores, quienes llevaron al instituto esta línea de investigación.

Esta revista fue testigo de la transición del congreso Polymex, organizado por el doctor Takeshi Ogawa, al de Polymat, organizado por Ernesto Rivera, prestando también sus servicios editoriales y de divulgación para las memorias de su décimo aniversario (que puede consultar como un número impreso más de esta revista). En los primeros años no se sabía que esta revista tendría alguna vez esa función, ni que le tocaría atravesar dos contingencias epidemiológicas o que también sería el testimonial de los obituarios de tres de nuestros compañeros que fallecieron en fechas recientes. Esta revista fue la plataforma para dar a conocer notables patentes, trabajos de grado y nuevos talentos (que tuvieron la oportunidad de escribir aquí su primer artículo de divulgación o difusión para una revista científica). No solo el personal administrativo, autoridades del IIM, jefes de departamento, sociedad civil y también investigadores de diferentes generaciones y nacionalidades han escrito para Materiales Avanzados; podemos adelantarle que, con la nueva administración a cargo de la doctora Rocío de la Torre, tendremos, de igual manera, mayor visibilización de egresados y exalumnos notables. Estas acciones han permitido dar a conocer al instituto más allá de nuestras paredes tradicionales, como lo hiciera en un inicio el doctor Sansores con la revista, y después, en la Sociedad Mexicana de Materiales, donde sería presidente. Recuerda que en ese tiempo había muy poco material de Materiales “ni siquiera la Sociedad (que luego presidiría) contaba con un boletín o publicación periódica... la revista empezó en papel, era muy costoso mandar a hacerla y tenía un tiraje muy pequeño (que repartíamos en universidades y a los del instituto, después de que recibían su nómina). Pero actualmente ha logrado un prestigio muy considerable, tanto que la gente quiere participar en la revista”.



# Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria

Enrique Lima, - Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.

lima@iim.unam.mx

## Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos inorgánicos formados por hojas cargadas positivamente, separadas por especies aniónicas. Estos materiales tienen numerosas aplicaciones como intercambiadores iónicos y también como precursores de catalizadores básicos, del tipo óxidos mixtos.[1,2] En efecto, cuando un HDL se calcina a temperaturas superiores a 200 °C la estructura laminar se pierde y aparece un óxido mixto.

Los óxidos mixtos encuentran aplicaciones como catalizadores en reacciones de condensación, isomerización e hidrogenación, entre otras.

Los óxidos mixtos que se obtienen a partir de HDL con magnesio y aluminio presentan sitios básicos de tipo: OH–, pares $Mg^{2+}$–$O^{2-}$, $Al^{3+}$–$O^{2-}$ y $O^{2-}$,[3] cuyas proporciones y fuerzas relativas pueden ajustarse si se manipula la relación Mg/Al, la temperatura de calcinación, etcétera.

Una propiedad interesante de los HDL es el llamado efecto memoria. Como se anotó, cuando un HDL se calcina puede conducir a la obtención de un óxido mixto. Si la temperatura de calcinación no excede los 600 °C, el óxido mixto puede rehidratarse para obtener nuevamente un HDL; aunque las propiedades del nuevo HDL serán diferentes del HDL original, esta propiedad puede ser hábilmente utilizada para manipular las propiedades de los óxidos mixtos casi a voluntad.

En el presente artículo se mencionan primeramente algunos aspectos de la estructura de los HDL; enseguida se citan los procedimientos más utilizados para su síntesis y también se enuncian algunas de las aplicaciones de los HDL y de los óxidos mixtos. Finalmente, se describe el proceso destrucción–reconstrucción de los HDL y la importancia de este efecto memoria.

## Las arcillas

Es muy común que se haya escuchado hablar sobre las arcillas, que son compuestos inorgánicos, silico–aluminatos, formados por hojas octaédricas y tetraédricas dispuestas en el espacio en forma de láminas cargadas negativamente y que alojan en su espacio interlaminar cationes que compensan la carga de las láminas.

A través de las arcillas se adsorben y migran los nutrientes que alimentan a las plantas; sin embargo, así como migran los nutrientes, también lo hacen los contaminantes. Precisamente a través de las arcillas fue como migraron algunos radionúclidos que contaminaron los suelos en el accidente de Chernobyl

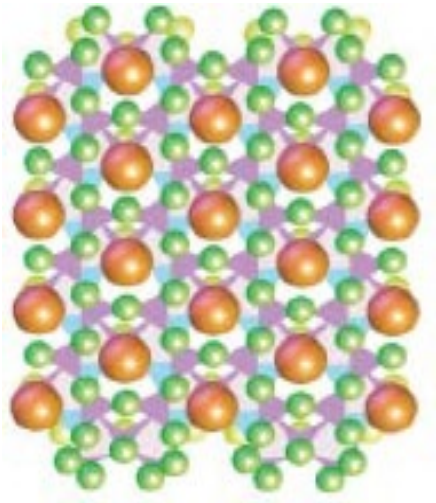


Figura 1. Estructura de una arcilla (hojas tetraédrica–octaédrica–tetraédrica). ● cationesinterlaminares; oxígenos; silicio o aluminio ● en el centro de los tetraedros. ▲

y así se explicó que algunos radionúclidos se encontraran en suelos cercanos al lugar del accidente.

En cambio, no se habla con frecuencia acerca de las hidrotalcitas que, al igual que las arcillas, están formadas por láminas, sólo que en el caso de las hidrotalcitas

las láminas están cargadas positivamente y, por lo tanto, las especies alojadas en el espacio interlaminar son aniones; por esta razón algunos autores se refieren a las hidrotalcitas como arcillas aniónicas.

***Las arcillas son compuestos inorgánicos formados por láminas a través de los cuales migran nutrientes y contaminantes.***

## Estructura de los HDL

Estructura de los HDL Los HDL son una familia de compuestos iónicos con estructura laminar, que contienen aniones intercambiables en el espacio interlaminar. La fórmula general de los HDL es:

$$[(M^{II})_{1-x}(M^{III})_x(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/mn}H_2O]^{x-}$$

$M^{II}$y $M^{III}$ son cationes divalentes y trivalentes respectivamente y Am- un anión.[4] Los HDL pueden construirse a partir de una gran variedad de cationes y aniones y sus propiedades están, en gran medida, determinadas por la composición y naturaleza de los aniones y los cationes. Generalmente los HDL se obtienen puros para una relación $M^{II}/M^{III}$ comprendida entre 2 y 3. Aunque se han reportado algunos HDL con relaciones Mg/Al entre 5 y 10, estos materiales nunca se han obtenido totalmente puros, sino siempre acompañados de material amorfo.[5,6]

Cada hoja de HDL puede representarse por una cadena de octaedros cuyos vértices están ocupados por grupos $OH^-$ y los cationes $M^{2+}$ o $M^{3+}$ ocupan los centros.[7] Estas hojas tienen una estructura parecida a la de la brucita ($Mg(OH)_2$). No obstante, en el caso del HDL, una parte de los cationes $M^{2+}$ se reemplaza por cationes $M^{3+}$, induciendo en el material una carga positiva que se compensa por cationes interlaminares, figura 2.

El primer HDL conocido se identificó como un hidroxi–carbonato de magnesio y aluminio y se denominó hidrotalcita. A partir de este hecho, los HDL se citan a menudo como “compuestos de tipo hidrotalcita” en la literatura, a pesar de que no contengan magnesio ni aluminio.[8]

El apilamiento de las hojas puede conducir a diferentes simetrías. Por ejemplo, para la composición de la hidrotalcita, cuando la simetría es rom boédrica se obtiene precisamente la hidrotalcita, pero si la simetría es hexagonal se obtiene la manasseita.[9] Algunos autores han reportado que la simetría hexagonal se obtiene de preferencia cuando la síntesis del HDL se lleva a cabo a temperaturas superiores

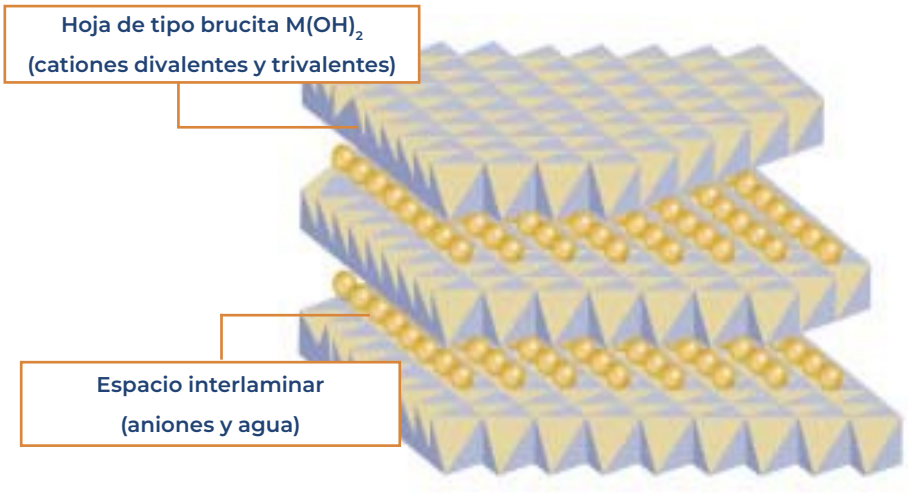



Figura 2. Esquema de la estructura de los hidróxidos dobles laminares.

a 300 K.[10]

La orientación de los aniones entre las hojas no es completamente aleatoria. Estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) mostraron que los átomos de oxígeno del agua y los carbonatos interlaminares forman enlaces hidrógeno con los grupos OH de las hojas. Esta orientación favorece la rotación de la molécula de agua alrededor de su eje.[11] Los ejes de simetría del carbonato y del agua son perpendiculares a las hojas, figura 3.

*Los hidróxidos dobles laminares son compuestos iónicos que contienen aniones intercambiables en el espacio interlaminar.*

## Síntesis de los HDL

Si bien existen numerosos hidróxidos dobles laminares disponibles en la naturaleza, a menudo se recurre a sintetizarlos; para ello, tres son los métodos que más se utilizan.

## Precipiación a pH variable

Consiste en precipitar el HDL por titulación de una solución que contenga las sales de los metales por una solución alcalina y sin controlar el pH.

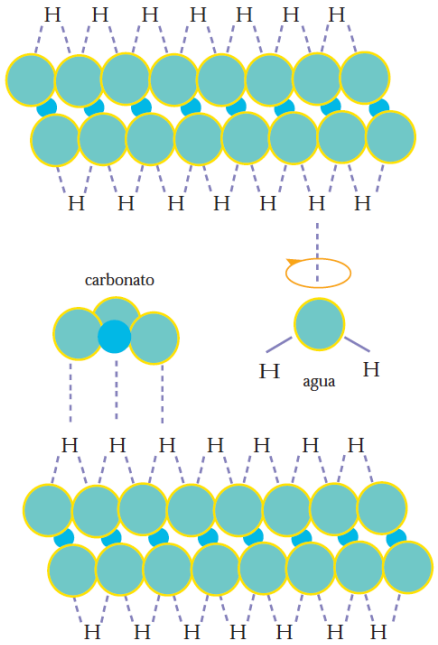



Figura 3. Orientación de las moléculas de agua y carbonatos en un compuesto de tipo hidrotalcita.

## Precipitación a pH constante

Este procedimiento es el que más se utiliza y consiste en hacer precipitar el sólido manteniendo el pH constante, esto se logra regulando la velocidad de dos soluciones: una que contenga los cationes metálicos y otra, una solución alcalina.[5,6]

## Método sol-gel

Con este procedimiento los HDL se obtienen a partir de los alcóxidos metálicos convenientes. Con este método no se ha sintetizado una fase hidrotalcita pura sino que se observa una fase excedentaria de tipo brucita. Sin embargo, las propiedades texturales de los materiales que se sintetizan por este método son muy diferentes de las de los materiales sintetizados por co–precipitación.[12,13]

## Aplicaciones de los HDL Catálisis

Los materiales de tipo HDL encuentran su principal aplicación como precursores de catalizadores del tipo de los óxidos mixtos. Como ya se mencionó, basta con calentar un HDL a temperaturas superiores a 200 °C para obtener el óxido mixto correspondiente. Claro está que la eficiencia del catalizador dependerá de diversos parámetros regulables durante la etapa del tratamiento térmico, por ejemplo, la velocidad de calentamiento, la atmósfera y, por supuesto, la temperatura final y la duración del calentamiento, así como la relación metal divalente/metal trivalente; además, la naturaleza de los cationes y de los aniones de los HDL precursores se revelan determinantes en las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos correspondientes.[14-18]

Los óxidos mixtos Mg(Al) O obtenidos a partir de hi-

dróxidos dobles laminares se han empleado como catalizadores de reacciones de condensación, esterificación, isomerización, etc.[14-21] Por otra parte, los óxidos mixtos que contienen metales de transición o nobles (Pd, Ru, Rh, Pt) se utilizan como catalizadores multifuncionales de hidrogenación.[22-24]

***Los óxidos mixtos obtenidos a partir de HDL se emplean como catalizadores en reacciones de condensación.***

Si bien los HDL se usan frecuentemente en catálisis como precursores de catalizadores de óxidos mixtos, también se pueden utilizar, en su forma laminar, como catalizadores. En efecto, los HDL poseen aniones interlaminares y agua que de alguna manera pueden comportarse como bases de tipo Brönsted.[25] Más aún, existe el HDL que contiene $OH^-$ como aniones de compensación (el mineral correspondiente es la meixnerita), muy eficiente en reacciones que de preferencia se catalizan por este tipo de basicidad, por ejemplo la reacción de condensación de Michael.

## Intercambio iónico

Los aniones alojados en el espacio interlaminar de los HDL se pueden intercambiar con relativa facilidad.[26] No obstante, hay una fuerte afinidad por los iones carbonato, por eso cuando se hace un intercambio iónico en este tipo de materiales se trabaja en un ambiente libre de carbonatos.

Miyata[27] reportó una escala de afinidad para la intercalación de los aniones: Aniones monovalentes:

$$OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$

Aniones divalentes:

$$CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$$

La principal aplicación que encuentran los HDL, en tanto que intercambiadores iónicos, es la purificación de aguas contaminadas; un caso particular de esta aplicación es la remoción de iones nitrato. Otra aplicación importante de este tipo de



Tabla I. Algunas aplicaciones de las hidrotalcitas

| HDL | Aplicación | Comentario |
|---|---|---|
| Hidrotalcita | Absorbente de fosfatos intestinales | |
| Hidrotalcita | Retención de pesticidas[29] | Del tipo MCPA (herbicida phenoxy) |
| Hidrotalcita | Preparación de sensores potenciométricos[30] | HDL en electrodos |
| Hidrotalcita | Estabilidad térmica, radiación UV | Probado en formulaciones comerciales de PVC |
| Hidrotalcita | Eliminación de iones cromato[31] | Soluciones acuosas |
| Hidrotalcita | Control de liberación de drogas en los medicamentos | Algunos medicamentos antiácidos como "Talcid" y "Altacit" contienen hidrotalcita |

materiales es atrapar iones de naturaleza radiactiva como el $^{131}I^-$.[28]

Aunque éstas son las aplicaciones más importantes y generales, los HDL también encuentran empleo en otros campos, como muestra la tabla siguiente.

## El efecto memoria de las hidrotalcitas: destrucción–reconstrucción de la forma laminar

De manera general se puede decir que la estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta 523 K. A temperaturas mayores, los aniones comienzan a perder sus moléculas de agua de hidratación y, al mismo tiempo, se inicia la deshidroxilación de las hojas. Cuando el HDL se trata a tempe raturas superiores a 1073 K, se obtienen las fases periclasa (MgO) y espinela ($MgAl_2O_4$). Para temperaturas comprendidas entre 573 y 1073 K, el óxido mixto $M^{II}(M^{III})O$ formado puede ser rehidratado en una solución que contenga aniones para intercalarse y dar co mo resultado un nuevo HDL con estructura laminar.[32-35]

Esta reversibilidad se conoce como "efecto memoria" y ha sido bien descrita para los óxidos mixtos Mg(Al)O. Sin embargo, decrece con el incremento de la temperatura y con el número de veces que se repite el ciclo calcinación–rehidratación. El efecto memoria ha sido utilizado, en el caso de los óxidos Mg(Al)O, para preparar la forma meixnerita, que es un catalizador básico de tipo Brönsted particularmente eficiente, figura 4.

Se acaba de decir que en ciertas condiciones, los HDL pueden tener "memoria"; sin embargo esta "memoria" es limitada. En efecto, si bien un HDL puede calcinarse y rehidratarse para producir nuevamente un HDL, en el pro ceso de calcinación rehidratación se afectan algunas propiedades del HDL original. Por ejemplo, si un HDL que contiene magnesio y aluminio, con una relación Mg/Al de 2, se calcina a una temperatura de 773 K, se obtendrá un óxido mixto. Si este óxido mixto se pone en contacto con agua carbonatada se obtendrá un nuevo HDL que no tendrá una relación Mg/Al de 2, sino que esta relación aumentará como consecuencia de la extracción de aluminio en el proceso de destrucción–reconstrucción del HDL.[36]

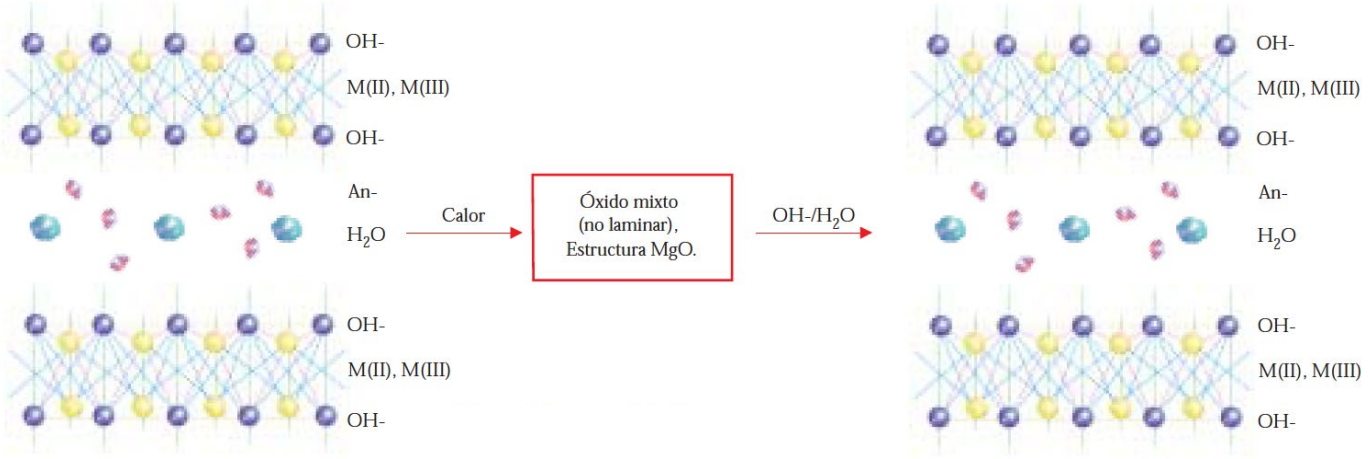



Figura 4. Esquema de la destrucción–reconstrucción de la estructura laminar de un HDL.

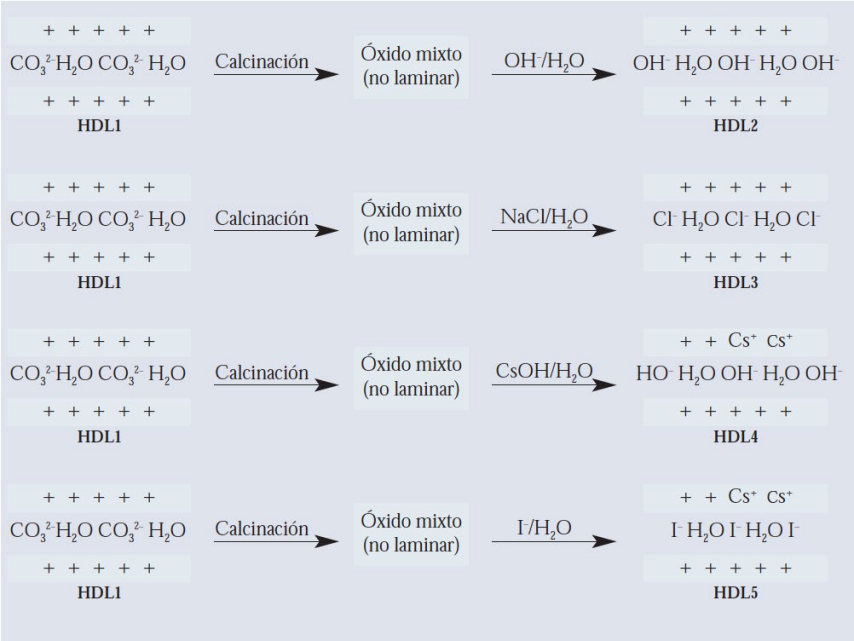



Figura 5. Obtención de diferentes HDL utilizando el "efecto memoria".

Esta extracción de aluminio la describió Mackenzie,[37] quien mostró en un estudio de $^{27}Al$ NMR que si un HDL se somete a numerosas calcinaciones consecutivas, en cada calcinación se extrae una cantidad de aluminio, y que existe un número crítico de calcinaciones en las que todo el aluminio del HDL puede ser extraído para formar alúmina. En este último caso el material ya no presenta su propiedad de "efecto memoria".

El efecto memoria de los HDL puede usarse de manera eficiente en la modificación de catalizadores; así, si la rehidratación de un óxido mixto se lleva a cabo en la atmósfera conveniente, se pueden controlar las propiedades ácido–básicas de los HDL.[38] Para entender mejor esto hay que considerar que un óxido mixto se rehidrata en diferentes medios acuosos:

En la figura 5, los cinco HDL son catalizadores y precursores con propiedades ácido–básicas muy diferentes. Es notable que el efecto memoria se pueda aprovechar convenientemente para obtener HDL con aniones que son poco afines para intercalarse entre las láminas, por ejemplo el HDL con iones cloruros o yoduros.

***Un HDL puede calcinarse y rehidratarse para producir de nuevo un HDL, con propiedades diferentes.***

## Conclusión

Actualmente las tendencias en la investigación de los hidróxidos dobles laminares siguen encaminadas a su aplicación en procesos catalíticos multifuncionales. Para ello, se sintetizan HDL cada vez más novedosos, por ejemplo los HDL impregnados con platino o paladio, que son eficientes en la reacción de síntesis del metil–isobutil–cetona a partir de la acetona, una reacción que interesa mucho en la industria.



# Bibliografía

*1 F. Cavani, F. Trifiro, y A. Vaccari, "Hydrotalcite–type anionic clays: Preparation, properties and applications", Catal. Today, 11 (1992) 173-301.*
*2 D. Tichit, H. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, Y. Betalini, E. Garrone, F. Figueras, "Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites", J. Catal., 151 (1995) 50-59.*
*3 A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín Aranda, V. Rey, "Determination of Base Properties of Hydrotalcites: Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate", J. Catal., 134 (1992) 58-65.*
*4 A. De Roy, C. Forano , K. El Malki, J.P. Besse, "Synthesis of Microporous Materials", Nueva York, 1992.*
*5 H. Schaper, J. Ber–Slot, "Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material", J. Appl. Catal., 54 (1989) 7990.*
*6 J.S. Shen, J.M. Kobe, Y. Chen, "Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium–Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites", Langmuir, 10 (1994), 3902-3908.*
*7 A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4 ed., Gran Bretaña, 1975.*
*8 A.M. Fogg, S. Dunn, S.G. Shyu, D.R.*

*Cary, D. O'Hare, "Selective Ion–Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide [LiAl2(OH)6] Cl·H2O", Maximilian en rojo. Chem. Mater., 10 (1998) 351-355.*
*9 M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, "A Reexamination of Hydrotalcite", Crystal Chemistry, J. Phys. Chem., 100 (1996) 85278534.*
*10 R. Allmann, "The crystal structure of pyroaurite", Act. Cryst., 24 (1968) 972977.*
*11 A. Van der Pol, B. Mojet, V. De Ven, E. Boer, "Ordering of Intercalated water and carbonate anions in Hydrotalcite An NMR Study", J. Phys. Chem., 98 (1994) 4050-4054.*
*12 T. López, P. Bosch, E. Ramos, R. Gómez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, "Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture", Langmuir, 12 (1996) 189-192.*
*13 F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co–precipitated samples", Micr. And Meso. Mater., 39 (2000) 229-247.*
*14 A. Corma, A. Martin, "Application of solid base catalysts in the preparation of prepolymers by condensation of ketones and malononitrile", Appl. Catal. A: General, 105 (1993) 271-279.*
*15 W. Reichle, "Catalytic Reaction by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals", J. Catal., 94 (1985) 547-554.*
*16 M.J. Clement, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, "Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen–Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest", J. Catal., 151 (1995) 60-66.*
*17 F. Malherbe, J–P. Besse, S.R. Wade, W.J. Smith, "Highly selective synthesis of 2–butoxy ethanol over Mg/Al/V mixed oxides catalysts derived from hydrotalcites", Catal. Letters, 67 (2000) 197-202.*
*18 E. Suzuki, Y. Ono, Bull. Chem. Soc., Jpn., 61 (1988) 1008-1011.*
*19 W.T. Reichle, United States patent No. 4'458,026 (1984).*
*20 A. Corma, S. Ibarra, S. Miquel, J. Primo, "Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts", J. Catal., 173 (1998) 315-321.*
*21 H. Handa, Y. Fu, B. Toshihide, Y. Ono, "Characterization of strong solid bases by test reactions", Catal. Letters, 59 (1999) 195-200.*
*22 T. Blasco, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, "Influence of the Acid–Base Character of Supported Vanadium Catalysts on Their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n–Butane", J. Catal., 157 (1995) 271-282.*
*23 F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite–type compounds containing noble metals", Appl. Clay Sc., 16 (2000) 185-200.*
*24 I. Ivanova, A. Pasau–Claerbout, M. Seirvert, M. Blom, E.G. Derouane, "In Situ13C MAS NMR Study of n–Hexane Conversion on Pt and Pd Supported on Basic Materials: Part I. Identification of the Main Reaction Pathways and Comparison with Microcatalytic Reactor Tests", J. Catal., 158 (1996) 521-536.*
*25 V.R. Constantino, T. Pinnavaia, "Basic Properties of Mg2+1–xAl3+x Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, an Sulfate Anions", Inorg. Chem., 34 (1995) 883-886.*
*26 V. Rives, M.A. Ulibarre, "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination–compounds and oxometalates", Coord. Chem. Rev., 181 (1999) 61-120.*
*27 S. Miyata, "Anion–Exchange Properties of Hydrotalcite–Like Compounds", Clays Clay., Miner. 31 (1983) 305-311.*
*28 G. Fetter, M.T. Olguín, P. Bosch, V. Lara, S. Bulbulian, "131I- sorption from aqueous solutions by nitrated hydrotalcites", J. Radioanal. and Nucl. Chem., 241 (1999) 595-599.*
*29 J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, "Adsorption of MCPA pesticide by MgAl–layered double hydroxides", Applied Clay Science, 18 (2001) 255-264.*
*30 J. Burley, P. Clifford, Society of Plastics Engineering, Vinyltec Conference, Estados Unidos, 2003*
*31 B. Houri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J. Besse, "Elimination des ions chromates et bichromates de l'eau par les HDL", J. Chim. Phys., 96 (1999) 455- 463.*
*32 M.L. Valcheva–Traykova, N.P. Davidova, A.H. Weiss, "Thermal decomposition of Mg. Al–hydrotalcite material", J. Mater. Sci., 28 (1993) 2157-2162.*
*33 G.W. Brindley, S. Kikkawa, "Thermal Behavior of Hydrotalcite and of Anion–Exchanged Forms of Hydrotalcite", Clays Clay Miner., 28 (1980) 87-91.*
*34 R. Teissier, D. Tichit, F. Figueras, J. Kervennal, Patente FR2729137.*
*35 M.J. Hernández, M.A. Ulibarri, J. Cornejo, M. Peia, C. Serna, "Thermal stability of aluminium hydroxycarbonates with monovalent cations", Thermochim. Acta, 94 (1985) 257-266.*
*36 F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. De Roy, J.P. Besse, "Rehydration of Zn–Al Layered Double Hydroxides", Clays and Clay Miner, 45 (1997) 92-98.*
*37 K.J.D. Mackenzie, R.H. Meinhald, B.L. Sherriff, Z.J. Xu, J. Mater. Chem., 3 (1993) 1263-1269.*
*38 E. Lima,"Caracterisation de la basicité de solides par spectroscopie RMN et IRTF au moyen du nitrométhane comme molécule sonde. Correlation avec l'activité catalytique dans la reaction de Michael", tesis doctoral, Montpellier, Francia, 2001.*

Fin de siglo. Carmen Cirici, 2000 (104 x 128 x 10 cm) Detalle. N° ² MA.

# Los materiales de implante

María Cristina Piña Barba,- Nelly Medina Molotla, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

crispina99@iim.unam.mx
mcpb@servidor.unam.mx

El empleo de ciertos materiales como constituyentes de un implante quirúrgico no es nuevo. La implantación se practica desde hace mucho tiempo, en el mayoría de los casos para solucionar defectos causados por accidentes, pero también con fines meramente estéticos. Se han encontrado trazas de prótesis implantadas en momias egipcias y el registro escrito más antiguo de un material empleado como prótesis data aproximadamente de 480 a.C.: Herodoto narra cómo le amputaron una pierna a un hombre para salvarlo de prisión eterna y cómo después le pusieron una de madera. Es importante hablar tanto de los materiales que se implantan y de los que se emplean como prótesis como de las reacciones que éstos generan en el organismo, debido a que por lo menos la mitad de la población mundial requiere un implante alguna vez en su vida.

Los encargados de realizar los implantes a lo largo del tiempo han sido médicos, brujos, magos y curanderos. A mediados del siglo XIX la ciencia médica alcanza tal progreso que permite anticipar intentos serios de reparación de partes corporales por medio de materiales externos. Siguiendo una línea razonable, en términos de compatibilidad y analogía en la composición entre el marfil y el hueso, Gluck (1880) implanta una prótesis de marfil anclada con colofonia (una resina sólida). Cuatro años más tarde Pean realiza una artoplastía de cadera con interposición metálica.

A partir de entonces se multiplican los experimentos y tanto los intentos por desarrollar materiales de implante como los estudios de tolerancia de los tejidos ante esos materiales pasan a primer término. Como la asepsia era una técnica desconocida, los implantes con frecuencia producían en los pacientes infecciones graves e incluso la muerte.

En 1938 Bives–Willis produjo la primera prótesis de metal, hecha con una aleación llamada vitallium, pero sólo después de la Segunda Guerra Mundial se empezaron a implantar prótesis científicamente, es decir se comenzaron a probar diferentes tipos de materiales y sus efectos en el organismo. En la década de los sesenta ya se había producido un avance considerable en el estudio de acoplamientos de materiales, como metal–teflón, metal–polietileno y metal–acrílico, entre otros, además de avances en términos de geometría, anclaje y fijación; sin embargo las primeras pruebas de materiales implantados en animales generaron muchas dudas sobre los efectos que éstos tenían sobre los organismos vivos. Así, se descubrieron materiales con poder carcinogénico, citotóxico y otros de tolerancia escasa. En 1972 Boutin introdujo materiales con menos desventajas biologicas, como Al2O3, ZrO2 y aluminato cálcico.

La posibilidad de obtener un material adecuado y natural, que simule o conviva con un tejido vivo, ha dirigido las investigaciones hacia aquellos que presentan reacciones positivas dentro del organismo. En este trabajo se ofrecen algunas definiciones sencillas de las cuales se parte para entender mejor la ciencia de los biomateriales.

***Del material que se use para un implante depende la tolerancia del organismo.***

## Biomaterial

Es un material sintético (hecho por el hombre) que no produce efectos adversos en el organismo cuando se pone en contacto con los tejidos vivos y los líquidos fisiológicos; puede emplearse para evaluar, tratar, aumentar, completar o reemplazar un órgano o un tejido vivo; se diferencia de un material biológico en que éste es producido por un sistema biológico, pero un material biológico puede tratarse para ser empleado como biomaterial, por ejemplo el pericardio de bovino (la membrana biológica que rodea el corazón del animal) se trata químicamente para que al ser utilizado como material reparador de úlceras en humanos no sea rechazado debido a incompatibilidad.

Los biomateriales deben ser biocompatibles, es decir que el organismo no los rechace ni los afecte durante su funcionamiento; deben provocar una respuesta apropiada en el organismo y no problemas como inflamación, secreción, infecciones, coágulos, tumores o toxicidad a corto, mediano o largo plazos, ya que de ser así deben descartarse como biomateriales, pues generan problemas que llegan a ser más graves que aquellos que se trata de corregir.

## Biocompatibilidad

En la biocompatibilidad influyen varios factores que son a) factores químicos, b) factores electroquímicos, c) propiedades de superficie, d) interacciones mecánicas y e) factores geométricos.

Factores químicos: son factores toxicológicos determinados por la naturaleza del material, por ejemplo algunos polímeros son tóxicos por sí mismos, pero otros lo son debido a sus productos de degradación.

Factores electroquímicos: las corrientes que presentan los metales al estar sumergidos en un medio fisiológico con alto contenido de agua y sales inducen la corrosión del metal, lo que provoca la presencia de iones metálicos libres en los fluidos cercanos al metal, que se integran en el fluido sanguíneo y se esparcen por el organismo, estos iones en general provocan efectos indeseables para el paciente.

Propiedades de superficie: las superficies pueden ser hidrofóbicas o hidrofílicas, propiedad que condiciona que las proteínas sean adsorbidas por la superficie del material en cuestión, lo cual está directamente relacionado con la tolerancia del organismo al material. Los materiales hidrofílicos se toleran mejor que los hidrofóbicos.

Interacciones mecánicas: se producen en la interfase material–tejido y pueden ser de tracción, compresión o cizallamiento. Estas interacciones condicionan la respuesta celular que, en el caso de una implantación intraósea, produce un tejido fibroso en las zonas de tracción o cizallamiento con más facilidad que en las de compresión.

Factores geométricos: la forma del implante es muy importante, ya que el organismo responde a ella a corto y mediano plazos. La respuesta del organismo será diferente ante un material en forma de gránulos o al mismo material en forma de bloque compacto.

Las reacciones adversas que se presentan en el organismo ante la presencia de un material ajeno a él son la primera razón del estudio de la biocompatibilidad, éstas son numerosas pero las más importantes son irritación, inflamación, pirogenicidad, toxicidad sistémica, sensibilización, mutagenicidad, carcinogenicidad, irritación con la sangre y reacción a partículas extrañas.

## Biofuncionalidad

El diseño de la prótesis o implante debe ser biofuncional, es decir debe cumplir con la función biológica para la que se creó. Es importante obtener información de la actuación o comportamiento de los nuevos aparatos médicos, prótesis e implantes realizados con los nuevos materiales y que dicha información se consiga en las condiciones más similares posibles a las de su uso, por lo que es importante el empleo de modelos animales que nos permitan evaluar la eficacia del aparato, prótesis o implante. En ocasiones el uso de un modelo animal es difícil pues no necesariamente se consiguen condiciones clínicas semejantes a las de la utilización en humanos, ya sea por su tiempo de uso, entorno biológico, tipo de respuesta, etc. La biofuncionalidad del material está ligada directamente a la forma, el lugar donde se implanta, el método de implante, las condiciones de la cirugía y el tiempo de implantación. En general es difícil evaluar la biofuncionalidad del material y es necesario realizar nuevos experimentos que ponen a prueba el ingenio de los investigadores.



## Caracterización del material

Para garantizar que un material cumple con los requisitos de biocompatibilidad y biofuncionalidad debe hacerse una serie de pruebas, tanto fisicoquímicas como medicobiológicas.

Las pruebas fisicoquímicas permiten conocer perfectamente el material, su estructura atómica y molecular, sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas, etcétera; con objeto de probar el material se emplean técnicas como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de absorción atómica (EAA), microscopia electrónica tanto de barrido (MEB) como de trasmisión (MET), rayos X de bajo ángulo (SAXS), resonancia magnética nuclear (RMN) y también se prueban la corrosión, el comportamiento electroquímico y mecánico y la porosidad. Los resultados permiten optimizar la obtención del material y darle las características funcionales adecuadas para el problema que se desea resolver. Generalmente se requiere una cantidad pequeña del material, en polvo o bloque, para realizar estas pruebas.

Las pruebas medicobiológicas implican pruebas in vitro y pruebas *in vivo*. Las primeras son citotoxicidad y genotoxicidad, que se realizan en cultivos celulares preparados con aquellas células humanas con las que se espera que el material esté en contacto cuando se encuentre en el organismo. Del comportamiento de dichas células ante el material dependerá si éste es o no aceptable. Para medir el grado de compatibilidad celular es necesario comparar con cultivos expuestos a materiales conocidos; generalmente se usa un con-

| Duración del contacto | Efecto biológico a medir |
|---|---|
| Exposición limitada a un máximo de 24 hr | Sensibilidad<br>Irritación o reacciones intracutáneas<br>Citotoxicidad |
| Exposición prolongada de 24 horas a 30 días | Sensibilidad<br>Citotoxicidad<br>Genotoxicidad<br>Implantación |
| Contacto permanente durante más de 30 días | Sensibilidad<br>Citotoxicidad<br>Genotoxicidad<br>Implantación<br>Carcinogenicidad |

Tabla 1. Pruebas biológicas de biomateriales.

trol positivo y uno negativo, el negativo es un material ya probado y en uso mientras que el positivo es un material que se sabe tóxico; cuanto más cercano esté el comportamiento del material a probar del control negativo, menos toxicidad presentará. Lo ideal sería que el cultivo celular con el material a probar se comportara igual que aquel cultivo que no esté expuesto a material alguno, ya que entonces su comportamiento sería el normal. Si la mortandad de las células expuestas al material a probar es mucho mayor que la de las células expuestas a un material de control o a nada en particular, entonces se dice que el material es tóxico, de lo contrario se prosigue a las pruebas *in vivo*. Este conteo implica preparaciones histológicas de los tejidos, diferentes para cada tipo de tejido del organismo.

## *Las pruebas* in vivo *son fundamentales.*

El material que se implanta durante periodos largos (de uno a 30 años) no debe producir ninguna alteración en las células que entren en contacto con él, ni en los descendientes de dichas células, es decir no debe causar ninguna alteración genética. Para cuantificar esto se llevan a cabo las pruebas de genotoxicidad, diseñadas para determinar si ocurre alguna alteración genética en las células que están en contacto con el material; en caso de que se presenten alteraciones genéticas, el material es descartado para aplicaciones médicas.

Las pruebas *in vivo* se realizan en animales a los que se les implanta el material y en cuyos organismos se estudian las consecuencias del implante, cabe aclarar que primero se usan muestras pequeñas y con geometrías simples, sin bordes para no causar molestias, y más tarde se implantan en la forma y sitio para los que está pensada la aplicación del biomaterial. Las pruebas de implantación consisten en introducir quirúrgicamente el material en animales. Los implantes pueden ser subcutáneos, intramusculares y óseos. Para estudiar la respuesta del organismo es necesario variar el tiempo de permanencia del implante, desde días hasta años, para tener la seguridad de que el material no es adverso al organismo, es decir que no es cancerígeno (provoca la generación de células cancerosas), citotóxico (cuando la mortandad de las células es elevada), genotóxico (cuando se producen alteraciones genéticas en las células) ni predispone a enfermedades.

Estas pruebas se realizan en ratas de la cepa Wistar, (animales muy empleados en experimentos de laboratorio). Todos los animales que se emplean en el laboratorio (ratas, conejos, perros e incluso simios) deben estar sanos, sin estrés, vacunados y bien cuidados, para que los cambios que experimenten sólo puedan deberse a la presencia del material implantado en su organismo. Estas pruebas resultan muy caras, pero son indispensables y sirven fundamentalmente para evaluar la biocompatibilidad y biofuncionalidad del implante o prótesis. Con ellas se evalúan las respuestas local y general o sistémica de un organismo ante la presencia del material en estudio, y se estudia el proceso de reparación de los tejidos afectados.

Los experimentos con animales deben estar justificados y detalladamente planeados, además es necesario contar con gente experimentada y con el equipo conveniente. Resulta de mucha ayuda discutir el experimento varias veces con los colegas de las disciplinas involucradas, para obtener el mayor provecho posible, porque las pruebas

en animales son las más completas para descubrir la biocompatibilidad y la biofuncionalidad. En muchos países no se hacen pruebas *in vivo* debido al gasto que representan y a la escasez de gente capacitada para realizarlas, pues se requiere un grupo interdisciplinario de especialistas: físicos, médicos, ingenieros, veterinarios y biólogos. En la Tabla 1 se presentan algunas de las pruebas *in vivo* que se deben hacer, así como el tiempo mínimo que el material debe estar implantado.

En la Tabla 2 se mencionan algunos biomateriales y el tipo de tejido al que sustituyen. Los materiales son de grado médico (alta pureza) y se encuentran en la forma apropiada para su uso. El éxito de un implante no depende únicamente de la calidad del material y de su forma, también hay que considerar el cirujano que lo lleve a cabo, ya que si es una mala cirugía es probable que el implante deba ser

| Tejido o función a sustituir | Material de sustitución |
|---|---|
| Oreja y partes del oído | Acrílico, polietileno, polivinil–cloruro (PVC), hidroxiapatita. |
| Dentadura | Acrílico, epoxi, polietileno de alto peso molecular (UHMWPE), titanio, aleaciones de titanio, acero inoxidable. |
| Prótesis faciales | Acrílico, hidroxiapatita, poliuretano (PUR), biovidrios, dacrón, nylon. |
| Tubos traqueales | Acrílico, silicón, nylon, dacrón. |
| Componentes del corazón y corazón | Poliéster, silicón, PVC. |
| Marcapasos cardiaco | Polietileno, silastic. |
| Partes de pulmón, riñón e hígado | Poliéster, polialdehídos, PVC. |
| Segmentos de esófago | Polietileno, polipropileno, PVC. |
| Vasos sanguíneos | PVC, poliéster. |
| Suturas biodegradables | PUR. |
| Segmentos gastrointestinales | Silicones, PVC, nylon. |
| Uniones de dedos | Silicón, UHMWPE. |
| Uniones de rodilla | Polietileno. |
| Huesos | Acero inoxidable, aleaciones de cobalto, titanio y aleaciones de titanio, hidroxiapatita, cerámicas de fosfatos de calcio. |

Tabla 2. Materiales más comunes empleados en la sustitución de tejidos o funciones.

retirado; también depende del paciente, ya que si su salud general es mala, el implante no tendrá éxito.

Las ventajas de contar con implantes obtenidos a partir de biomateriales y no con implantes naturales (como podrían ser hueso, corazón o mano) son fundamentalmente tres: son totalmente biocompatibles con el paciente, se encuentren disponibles en el momento en que se requieren y en la cantidad necesaria.

Esto es muy importante porque el médico no depende de si está disponible el órgano o tejido natural ni de si éste es o no compatible con la persona a la que se le tiene que colocar. Además, como muchas personas pueden requerirlos, es necesario contar con implantes a gran escala y bajo costo, lo cual por ahora sólo ocurre en los países del primer mundo y no siempre con costo bajo.

## Clasificación de biomateriales

Los biomateriales o materiales biocompatibles pueden clasificarse en inertes y bioactivos. Los primeros son materiales que no provocan ningún tipo de reacción en el organismo, se podría decir que el organismo "no los ve", mientras que los materiales bioactivos son aquellos que provocan en el organismo reacciones favorables para lo que se quiere mejorar o sustituir. Estos materiales se pueden clasificar a su vez en estables y reabsorbibles; los estables son aquellos que permanecen en el organismo en la misma forma y tamaño durante todo el tiempo que están implantados, por ejemplo los implantes de cadera. Los reabsorbibles, como su nombre indica, se van degradando en el organismo a medida que pasa el tiempo y se favorece con ello la función que realizan, como en el caso de las suturas de tejidos internos, que deben desaparecer a medida que el tejido se restaura.

*Los huesos se regeneran y cada siete años tenemos un esqueleto diferente.*

Es importante reconocer que pequeños cambios en la composición de un biomaterial pueden determinar las propiedades para hacerlo bioactivo, bioinerte y reabsorbible, por lo que es primordial tener una técnica de obtención bien determinada, así como un estudio exhaustivo de sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas.

## Comportamiento de biomateriales

Una vez que se ha implantado un material en el organismo, tiene tres opciones en cuanto a su comportamiento: producir el desarrollo de una cápsula de tejido fibroso alrededor del material implantado, que será menos gruesa a medida que el material sea más biocompatible (material bioinerte), crear uniones con el tejido vivo (material bioactivo) o ser reabsorbido por el organismo (material reabsorbible).

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, el Laboratorio de Biomateriales se ha dedicado especialmente a obtener materiales cerámicos que puedan reemplazar hueso; sin embargo, éstos pueden emplearse también como relleno de cavidades de tejido conjuntivo blando sin perder sus cualidades.

Supongamos que queremos sustituir hueso, que es un tejido conjuntivo especializado y está formado por una él se regenera siempre, pero la velocidad de regeneración es mucho más lenta cuanto más avanzada sea la edad del organismo, un niño regenera sus huesos varias veces más rápido que un anciano, por eso se requieren implan-

tes óseos que ayuden a la regeneración del tejido. Es interesante observar que la regeneración se produce hasta que el hueso vuelve a tener su forma original y no se regenera más allá.

Cuando la función que se quiere sustituir es la de locomoción, un material metálico es el adecuado, como titanio o una aleación de titanio–6 aluminio–4 vanadio, o aleaciones de cromo–cobalto molibdeno, o aceros inoxidables especiales como el 316L. Si es otra la función que se quiere sustituir, se pueden emplear cerámicas de fosfatos de calcio, entre las cuales la más empleada es la hidroxiapatita (HA), cuya fórmula química es: $Ca10(PO4)6(OH)2$, que forma un cristal mostrado en la Figura 1. Si el hueso que se quiere sustituir es trabecular, se recomienda emplear una cerámica de fosfato de calcio con una porosidad semejante a la del hueso. La HA se emplea en muchas formas: bloques compactos o porosos, polvo o gránulos y prácticamente sustituye cualquier hueso o falta del mismo en el organismo.

Figura 1.
Diversos implantes.



## Biocerámicas

Hace miles de años que la humanidad descubrió que el fuego convertía la arcilla en cerámica, lo cual representó una mejora considerable en la calidad de vida. Durante las últimas décadas ha ocurrido una segunda revolución en el mundo de las cerámicas y los nuevos materiales, llamados cerámicas tecnológicas, son de especial interés en la reparación y reconstrucción de tejidos y partes enfermas o dañadas del cuerpo humano. Los primeros estudios en el campo de las biocerámicas empezaron hace unas tres décadas.

La idea inicial se basa en el hecho de que muchas cerámicas son de tipo oxídico, es decir óxidos metálicos, con lo cual su capacidad de oxidación y corrosión posterior en un medio biológico queda totalmente anulada y se evitan así los problemas causados por la existencia de iones sueltos (que ocurre cuando se emplean materiales metálicos). Por otra parte, las cerámicas son muy duras, con lo cual se evitan problemas de fricción y desgaste, por lo que su aplicación en prótesis articulares es muy viable. Existen cerámicas bioinertes como el óxido de aluminio o alúmina y bioactivas con características osteoconductoras que se enlazan químicamente con el hueso, entre éstas la más empleada es la hidroxiapatita.

El potencial de las biocerámicas como biomateriales es enorme, tanto por la gran cantidad de aplicaciones en las que se pueden utilizar como por el elevado número de materiales candidatos a dichas aplicaciones. En la actualidad puede hablarse de un mercado mundial de un millón de prótesis articulares al año además de que

por lo menos un tercio de la población mundial sufre problemas dentales.

Las biocerámicas pueden presentarse en forma de monocristales como el zafiro, de policristales como la alúmina y la hidroxiapatita, vidrios, vitrocerámicas, carbonos y composites.

Si se considera la respuesta del tejido al implante, los materiales pueden caracterizarse en cuatro tipos: a) si el material es tóxico, el tejido circundante muere, b) si el material no es tóxico y es biológicamente no activo, se forma tejido fibroso de espesor variable y el material es bioinerte, c) si el material no es tóxico y es biológicamente activo, se forma un enlace interfacial, ya que el material es bioactivo y d) si el material no es tóxico y se disuelve, el tejido circundante lo sustituye ya que el material es bioabsorbible.

## Hidroxiapatita

La HA es el material que se emplea con más frecuencia para la reparación y/o sustitución de hueso; su obtención se logra por varios métodos: a través de reacciones químicas por métodos húmedos con hidróxido de calcio Ca(OH)2 y una solución de ácido fosfórico H3PO4 o bien a través de métodos de sol–gel, que producen la HA en polvo de la cual se parte para conseguir tabletas o bloques compactos si así se requiere. Al conseguir los bloques porosos, se pueden emplear mecanismos ingeniosos para lograr que los poros sean del orden de 100 mm o mayores, que es el tamaño necesario para que las células del tejido vivo puedan entrar a través de los bloques y los colonicen o bien puede usarse un hueso poroso de bovino al que se le ha retirado todo material orgánico para evitar su rechazo. Su sinterización se lleva a cabo por arriba de los 1,200 °C.

La HA es una biocerámica de tipo tres, es bioactiva, su superficie es reactiva y se enlaza directamente al hueso. Sus aplicaciones incluyen implantes dentales, sistemas percutáneos, tratamientos periodentales, aumento de la cresta alveolar, ortopedia, cirugía maxilofacial, otorrinolaringología, cirugía plástica y cirugía espinal. Una de las aplicaciones más importantes que tiene la HA es el recubrimiento de superficies metálicas para la fijación de prótesis ortopédicas y dentales, la técnica más empleada es la proyección por plasma del polvo de HA.

## Aluminofosfatos

Debido a la cantidad de veces que la piel sufre diferentes tipos de heridas o alteraciones, como quemaduras, abrasiones, contusiones, laceraciones y punciones, entre otros, es de gran importancia el estudio de medicamentos y materiales que ayuden en su reparación. Es importante que el proceso de cicatrización sea rápido y eficiente, por lo que se ha propuesto el empleo de aluminofosfatos enriquecidos con Ca y Zn. Estas cerámicas son aluminofosfatos hidratados que tienen en su estructura cavidades que pueden ser ocupadas por los iones de Ca y Zn, elementos que desempeñan un papel importante en la regeneración de la piel y que tienen un efecto evidente en la rápida reepitelización, en la formación del tejido de granulación y proveen un mejor proceso de cicatrización del tejido, además de estimular el crecimiento de pelo normal.

## Bioeutécticos

Los materiales bioeutécticos se han desarrollado a partir de vidrios en el sistema CaO–P2O5–SiO2, para ser usados en el reemplazo de tejido duro. Tienen la

característica de estar formados por dos fases, una bioactiva y otra bioabsorbible, esta última se disuelve al estar en contacto con los fluidos fisiológicos y deja huecos que son colonizados por las células óseas: una vez que se disuelve en líquidos fisiológicos la zona correspondiente al material bioabsorvible, quedan huecos en donde caben las células del tejido óseo y comienzan a colonizar este material, el material bioactivo se enlaza al tejido óseo y con el tiempo se transforma en hueso. El inconveniente de usar este tipo de material es que su costo es sumamente elevado por ahora.

## Cementos óseos cerámicos

Cuando se coloca una prótesis de metal para reemplazar la cabeza del fémur, parte de ella se mete en el fémur del paciente y esta parte de la prótesis debe estar perfectamente fija, para impedir que su movimiento logre romper el hueso. Para eso se recurre al uso de cementos óseos que "pegan" la prótesis al hueso. Los cementos están hechos de materiales de fosfatos de calcio y de silicatos, tienen la particularidad de fraguar cuando se les añade agua y, en presencia de líquidos fisiológicos, se endurecen mucho, se unen al hueso y algunos de ellos, dependiendo de su formulación, con el tiempo se transforman en tejido óseo.

## El mercado de los biomateriales

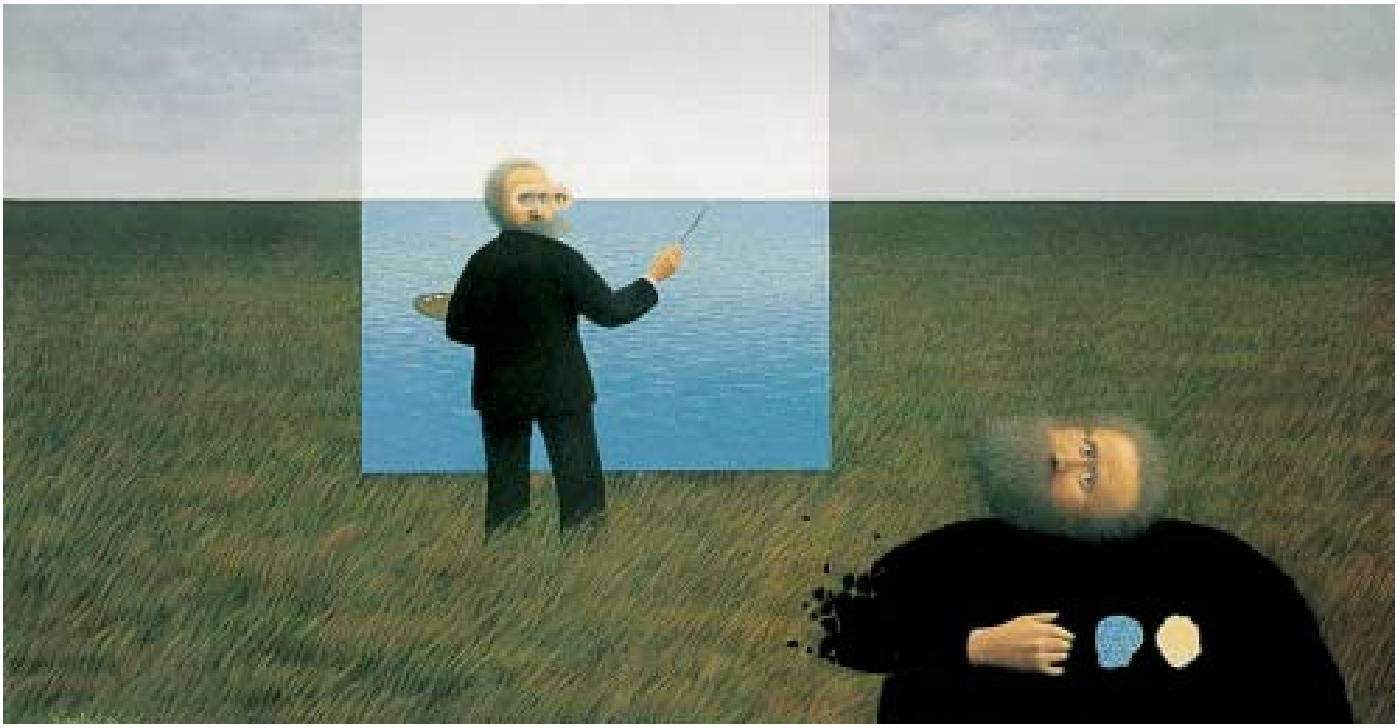
Es importante mencionar que el mercado de los biomateriales es enorme y muy importante, pues se trata de la recuperación de la salud y la integridad del cuerpo humano. Va desde un lente de contacto hasta tramos de venas y arterias pasando por válvulas de corazón, prótesis de cadera, de rodilla, nariz, orejas, dedos, huesos, piel, ojos, catéteres, etcétera. Debido a que el procesamiento de estos materiales involucra alta tecnología, se multiplica mucho su ganancia; tan sólo en biomateriales ortopédicos, en el año 2001, la venta en Estados Unidos generó ganancias por encima de los 980 millones de dólares.

# Bibliografía

*B. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (comps.), Biomaterials Science, an introduction to materials in Medicine, Academic Press, Nueva York, 1996.*
*D. Muster (comp.), Biomaterials, North Holland, Amsterdam, 1992.*
*D.F. Williams (comp.), Fundamental aspects of biocompatibility, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1981.*
*F.H. Silver, Biomaterials medical devices and tissue engeneering, Chapman & Hall, Nueva York, 1994.*
*Internet: http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1361.*
*G.W. Hastings (comp.), Natural and living materials, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1984.*
*D.F. Williams (comp.), Biocompatibility of Implant Materials, Sector Publishing Limited, Londres, 1976.*
*D. F. Williams, "Tissue–Biomaterial Interactions", J. Mat. Sci., 22 (1987) 3421-3425.*
*D.F. Williams (comp.), Techniques of Biocompatibility testing, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1989.*
*ASTM, Books of Standards, Vol. 13.01, 1991.*
*C. Piña Barba, La física en la medicina, La ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, México, 2002.*
*A. Tejeda, C. Piña, S. Martínez, G. Ávila, "Cerámicas bioeutécticas", Rev. Mexicana de Física, 2004.*
*C. Piña, E. Villarreal, S. Martín, B. León, G. Torres–Villaseñor, P. Bosch, "Bone Response to Zinalco Implants", Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics, 2004.*
*C. Piña Barba, A. Tejeda, M.A. Regalado, I. Arenas, S. Martín, C. Montalvo, "Cerámicas mexicanas para la regeneración de piel", Gaceta Médica de México, Revista de la Sociedad Médica de México, 2004.*
*A. Quinto Hernández, C. Piña Barba, "Caracterización física y química de pastas de cementos óseos con ZrO2", Revista Mexicana de Física, 49 (2003) 123-131.*
*C. Piña, F. Alvarado, G. Torres–Villaseñor, J. Genescá, F.J. Gil, A. Planell, "Comportamiento a la corrosión y liberación de iones del zinalco y del acero inoxidable 316L en soluciones cloruradas", Afinidad, Revista de química teórica y aplicada, tomo LVII, 486 (2000) 101-108.*
*Á. Aguilar, S. Espinosa, L. Rodríguez, C. Piña, "Biocompatibility in vitro tests of Zinalco", Mutation Research: Genetic, Toxicology Environmental Mutagenesis, 446 (1999) 129-134.*
*M.P. Izquierdo Uribe, C. Piña Barba, N.S. Pérez Gallardo, A.E. Olivera Ayub, J. Luna del Villar Velasco, N.*

*Munguía Acevedo, "Evaluación radiográfica de implantes zinalco en fémur de perros", Revista Veterinaria México, 30 (1999) 189-191.*
*N. Pérez, C. Piña, A. Olivera, J. Luna del Villar, P. Izquierdo, R. Palma, K. Torres, G. Torres–Villaseñor, "Estudio preliminar de la biocompatibilidad del zinalco", Revista Veterinaria México, 4 (1996) 325-329.*
*C. Piña Barba, "Biomateriales", Cuadernos de Posgrado, 35 (1995) 35-48.*
*P. Ducheyne y J. Lemons, Bioceramics: material characteristics vs in vivo behaviour, The New York Academy of Sciences, Nueva York, 1988.*
*L.L. Hench, "Bioceramics: From concept to clinic", J. Am. Ceramics Soc., 74 (1991) 1487-1510.*
*Syrett y Acharya (comps.), Corrosion and degradation of Implants Materials, American Society for Testing Materials, STP 684, 107-127, 1979.*
*P. Ducheyne y G.W. Hastings (comps.), Functional behaviour of orthopaedic biomaterials, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1984.*
*J.B. Park, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, Nueva York, 1984.*

Corazonada. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (30 x 30 cm). N° 3 MA



El pintor y su modelo. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (120 x 160 cm), (detalle). N° 3 MA.

# Carbono amorfo y cuasidiamante

Sandra Rodil,-Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

srodil@unam.mx

## Introducción

El carbono es el elemento número seis de la tabla periódica; es decir, su número atómico es seis y su masa atómica es 12; esta posición en la tabla periódica no le confiere ninguna característica especial. Sin embargo, todos sabemos que es el elemento básico para la vida, es el sexto elemento más abundante del universo y forma un gran número de compuestos, mayor que la suma total de todos los otros elementos.

Para lograr esta gran cantidad de compuestos forma enlaces químicos en tres hibridaciones diferentes. La hibridación es el proceso por el cual se acomodan los electrones externos o de valencia de los átomos para formar enlaces con otros átomos.

El carbono tiene una distribución electrónica fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$, de modo que se diría que solo puede enlazarse con otros dos elementos, es decir, tendría una valencia de 2. Sin embargo, sabemos que al contrario, el carbono tiene normalmente una valencia de 4. Lo que sucede es que para formar enlaces promueve electrones a un orbital superior formando orbitales atómicos híbridos: $sp^1$, $sp^2$ y $sp^3$. El término sp se refiere a la combinación de electrones de los orbitales s y p, mientras que el número indica el número de enlaces equivalentes que forma.

En la hibridación $sp^1$ forma un solo enlace con otro átomo. La hibridación $sp^1$ es más común entre CH, CN y otros elementos, pero no entre átomos de carbono, aunque en el espacio se han detectado señales que indican la presencia de carbenos, que son sólidos compuestos de átomos de carbono enlazados en forma $sp^1$ e incluso hay reportes de su obtención en laboratorios. Las otras dos hibridaciones son más conocidas, tanto en los hidrocarburos como en sólidos de carbono.

### *El carbono elemental se conoce en dos formas alotrópica: diamante y grafito*

El carbono elemental se conoce en dos formas alotrópicas: el diamante y el grafito. En el grafito, los átomos tienen una hibridación $sp^2$ formando tres enlaces entre sí a 120° en una estructura plana, siendo ésta la estructura de equilibrio a

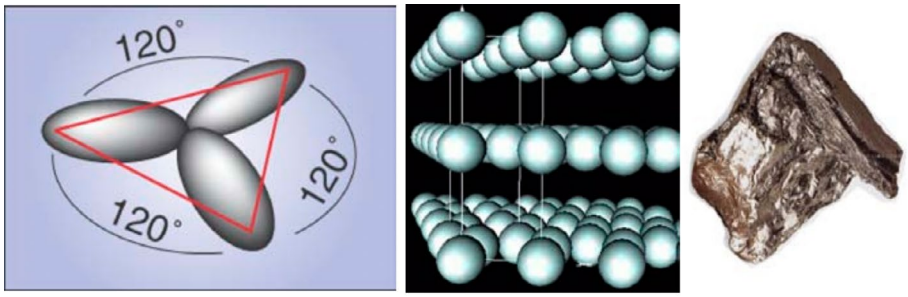



Figura 1. Enlace sp2 y estructura de los átomos de carbono en el grafito.

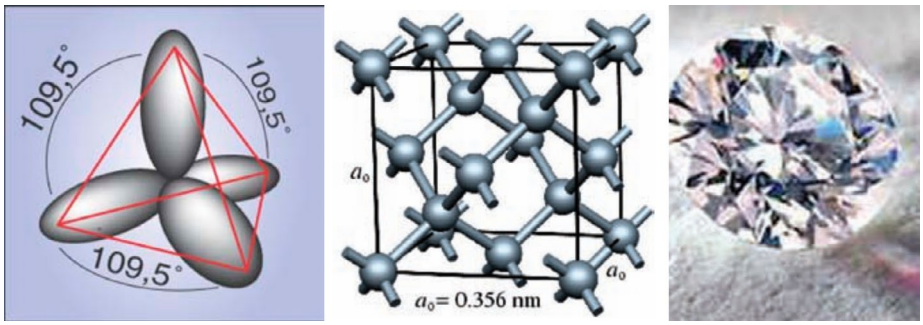



Figura 2. Enlace sp3 y estructura de los átomos de carbono en el diamante.

presión y temperatura ambiente (figura 1). En el diamante, los átomos forman enlaces con hibridación $sp^3$ con cuatro vecinos a 109.5°, lo que da lugar a una estructura tridimensional tetraedral (figura 2).

Además de los ejemplos mencionados anteriormente, en los últimos años se han encontrado estructuras minúsculas que muestran un ordenamiento diferente de los átomos; éstas son los famosos fullerenos y nanotubos de carbono; ambos exhiben hibridación $sp^2$ con algunas variaciones. Los fulerenos contienen anillos de 5 y 6 átomos, lo que permite que la estructura se cierre como los domos geodésicos (figura 3a). Por otro lado, los nanotubos tienen la misma estructura que un plano del grafito (grafeno), el cual se cierra sobre sí mismo dando lugar a un tubo de 1 nanómetro de diámetro (figura 3b). Además hay otras formas conocidas del carbono, que son menos cristalinas, aunque a escalas micrométricas se asemejan a un grafito desordenado. Estas son el carbón vegetal, el coque, el negro de humo, hulla, brea y las fibras de carbono (figura 4). La lista no termina aquí: las estructuras descritas anteriormente son todas estructuras ordenadas, en las que las posiciones de los átomos están perfectamente determinadas. En el laboratorio además se ha logrado producir películas delgadas de carbono en una fase totalmente desordenada, que serán el objeto de estudio en el resto de este artículo.

## Procesos de formación

Empecemos por una breve definición de películas o capas delgadas y el porqué producimos el carbono amorfo sólo en forma de películas. Una película delgada es un recubrimiento formado por la agregación de átomos o moléculas



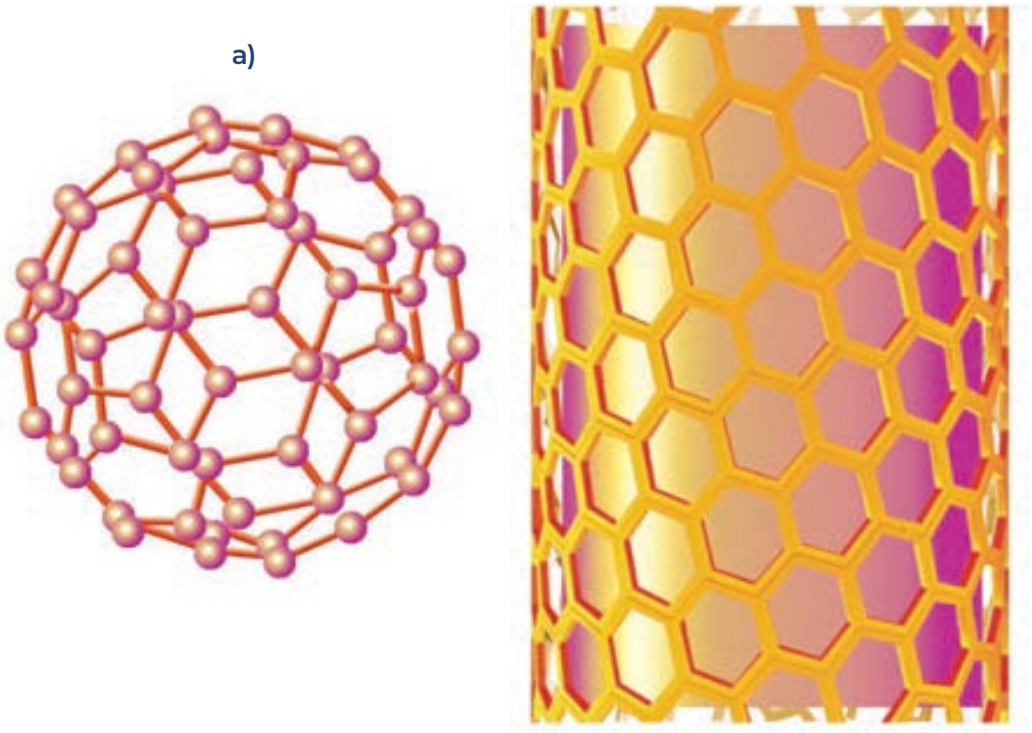



Figura 3.
a) fulereno; b) nanotubo de carbono.

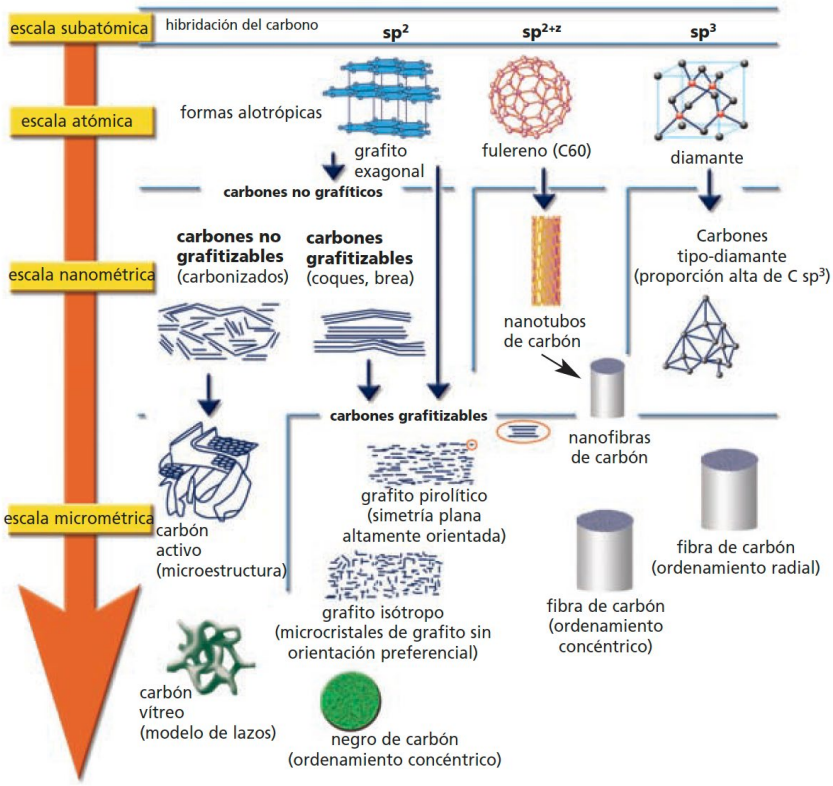



Figura 4. Diferentes tipos de carbonos organizados según su estructura atómica y tamaño de la microestructura.

(radicales); dichos átomos o moléculas se obtienen por medio de la descomposición de un gas en una descarga eléctrica o la evaporación de un sólido. Una vez separados los átomos, estos son guiados hacia un substrato donde se condensan, formando un recubrimiento cuyo espesor puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta varias micras y cuya microestructura depende de las condiciones de formación.

La manera más fácil de formar un material desordenado es enfriando un líquido lo suficientemente rápido para evitar que ocurra la cristalización; así es como se forman los vidrios, que son materiales amorfos. Este procedimiento no es adecuado para la formación de carbono amorfo, porque la temperatura de fusión del carbono sólido en cualquiera de sus fases cristalinas es muy alta (~3500° C), lo cual es consecuencia de los fuertes enlaces covalentes. Sin embargo, por medio de la descomposición de un gas hidrocarburo, tal como acetileno ($C_2H_2$) o metano ($CH_4$), o la evaporación física de un blanco de grafito (por bombardeo con átomos más pesados o electrones energéticos) es posible tener una fuente de átomos de carbono, que al condensarse rápidamente sobre un substrato dan lugar a una película de carbono y dadas las condiciones metaestables de este proceso, puede formarse la fase amorfa.

Existe una gran variedad de técnicas de depósito que permiten producir carbono amorfo; la mayoría utiliza la asistencia de un plasma (gas ionizado cuyos componentes actúan de manera colectiva) para hacer efectivo el proceso de evaporación y condensación de los radicales. En un plasma se tienen no sólo radicales neutros, sino que se cuenta también con especies ionizadas, las cuales son susceptibles de acelerarse bajo la acción de un campo eléctrico, lo que permite crecer las películas bajo la acción del bombardeo iónico, dándole a las especies que conforman la película energía extra. Dicha energía extra se utiliza para inducir la formación de enlaces tipo diamante, que no se formarían en condiciones de baja energía. El uso efectivo de estos plasmas impone condiciones de trabajo de alto vacío para asegurar que los iones formados en el

plasma lleguen al substrato. Entre las técnicas más utilizadas para la formación de películas de carbono amorfo se encuentran: haz de iones, evaporación física o pulverización catódica (*sputtering*), arco catódico, ablación láser y descargas gaseosas capacitivas o inductivas.

## Clasificación del carbono Amorfo

Como se mencionó anteriormente, para formar el carbono amorfo puede utilizarse como fuente de átomos de carbono a los hidrocarburos o al grafito y una gran variedad de técnicas, por lo que hay diferencias importantes entre las películas producidas.

Al utilizar una fuente de carbono en forma gaseosa, también se incorpora un cierto porcentaje de hidrógeno en el material, por lo que es llamado carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), mientras que partiendo del grafito se puede obtener una fase pura de carbono amorfo.

En ambos casos, el material no tiene orden de largo alcance, no tiene una estructura definida, los átomos de carbono se encuentran enlazados a otros átomos de carbono (o de hidrógeno) en forma aleatoria, tanto en lo que respecta al acomodo atómico como al tipo de enlace que se forma entre los átomos[1]. Existen átomos de carbono formando enlaces tipo $sp^2$ y $sp^3$, y en el caso de las películas hidrogenadas se han detectado también enlaces sp1 entre C e H. La figura 5, que es resultado de simulaciones de dinámica molecular[2], muestra de manera esquemática la estructura de las películas de carbono amorfo con diferentes fracciones de $sp^2$/$sp^3$. Los átomos en rojo representan enlaces sp3, los azules son carbonos con enlaces tipo $sp^2$ y los grises tienen hibridación $sp^1$.

***Partiendo del grafito, se puede obtener una fase pura de carbono amorfo***

Debido a que en el carbono amorfo coexisten enlaces $sp^2$ y $sp^3$, se pueden lograr películas con propiedades físicas intermedias entre diamante y grafito, dependiendo de la cantidad relativa que haya de uno u otro tipo de enlace. Es esta característica la que ofrece una amplia gama de aplicaciones posibles para dichas películas. Sin embargo, las aplicaciones no serían posibles sin tener un mecanismo de control sobre el tipo

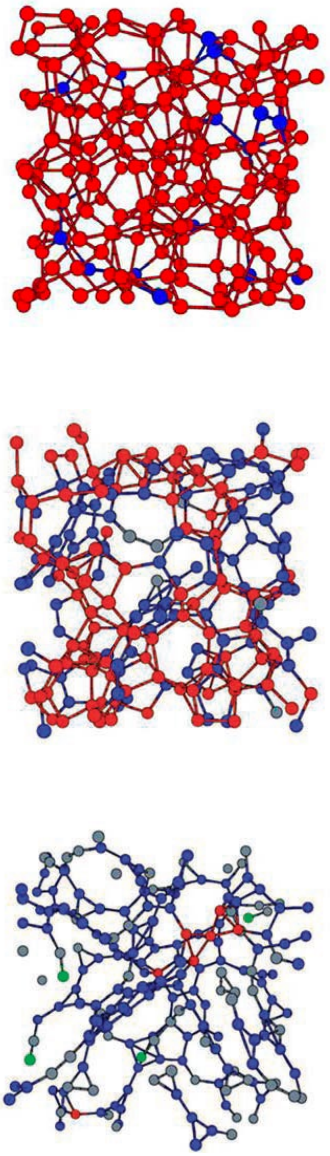



Figura 5. Estructura de carbono amorfo determinada por simulación. Los átomos en rojo tienen coordinación cuatro (sp3), los átomos en azul tienen coordinación 3 (sp2) y los átomos en gris tienen coordinación 2 (sp1). (a) alto contenido de enlaces sp3, (b) contenido medio de sp3, (c) bajo contenido de enlaces sp3. Note cómo varía la densidad del material en función del porcentaje de enlaces sp3, átomos en verde son hidrógenos.

de enlaces predominantes al formar las películas. El estudio de los procesos de formación de películas de carbono amorfo ha permitido que en la actualidad se pueda lograr casi cualquier combinación posible de fracciones $sp^2/sp^3$ y también puede variarse el contenido de hidrógeno, dando lugar a una mayor diversidad [3 4].

Las películas producidas se clasifican en dos grandes grupos: carbono amorfo hidrogenado, a-C:H y carbono amorfo no-hidrogenado. Dentro del grupo de a-C:H se reclasifican de acuerdo a su contenido de hidrógeno y al tipo de enlaces predominantes, que en este caso pueden ser CC $sp^3$, CH $sp^3$, CC $sp^2$, CH $sp^2$ y CH $sp^1$. Sin embargo, basta con estimar el contenido de hidrógeno y el porcentaje total de enlaces $sp^3$ para clasificar a las películas en los siguientes grupos: Grafíticas (GLC, Graphite–Like Carbon), Poliméricas (PLC, PolymerLike Carbon) y Cuasidiamante (DLC, Diamond–Like Carbon). Como veremos más adelante, los nombres se refieren más a un grupo de propiedades físicas comunes a cada grupo, que al tipo de enlaces y composición, pero son estos últimos factores los que podemos controlar experimentalmente.

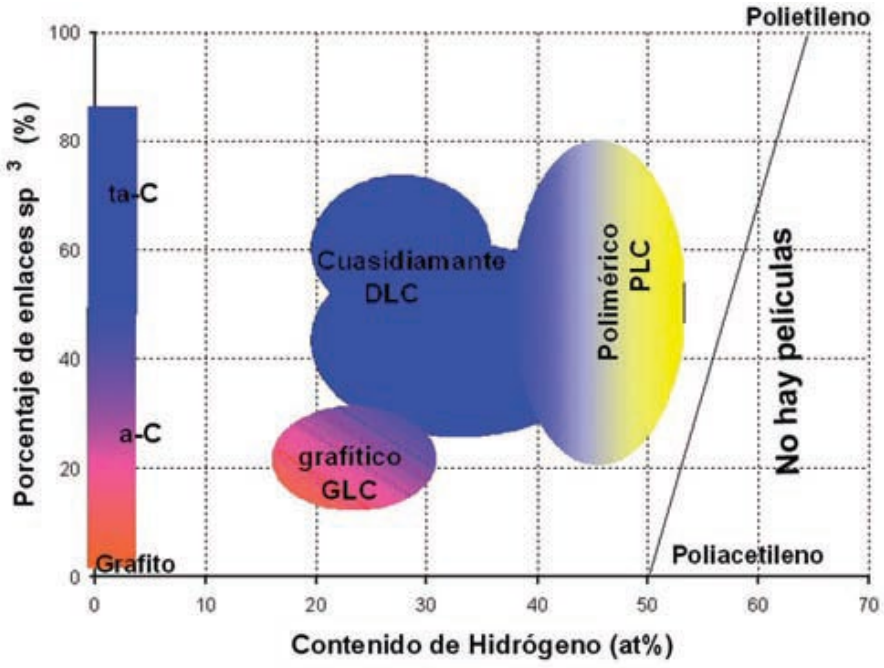



Figura 6. Gráfica que representa los diferentes tipos de películas de carbono amorfo en términos del porcentaje total de enlaces $sp^3$ (CC $sp^3$ + CH $sp^3$) y el contenido total de hidrógeno.

Entre las películas no hidrogenadas, solo tenemos dos categorías: Grafítica, a-C y Cuasidiamante, también llamado ta-C, para distinguirlo del cuasidiamante hidrogenado. Los límites entre cada grupo no están perfectamente definidos, como puede observarse en las figuras 6 y 7.

La figura 6 muestra el porcentaje total de enlaces $sp^3$ en función del contenido de hidrógeno y vemos cómo quedan clasificados los grupos en comparación con los alótropos del carbono elemental y los polímeros. En la figura 7, por otro lado, se muestra la variación de la densidad del material en función del porcentaje total de enlaces $sp^3$. Una lista de algunas de las propiedades físicas medidas para cada tipo de material se encuentra en la tabla 1. Vale la pena destacar dos propiedades intrínsecas de estos recubrimientos: el coeficiente de fricción es extremadamente bajo, menor a 0.15 y en condiciones óptimas de humedad o de contenido de hidrógeno puede alcanzar valores del orden de $10^{-2}$.

## *La rugosidad inherente al crecimiento del material amorfo es muy baja*

La rugosidad inherente al crecimiento del material

amorfo es muy baja, por lo que utilizando substratos de silicio de alta calidad y la técnica adecuada pueden producirse películas con rugosidades del orden de 0.1 nm.

El grupo más conocido es el Cuasidiamante; debido a que es un recubrimiento ultraduro, puede alcanzar una dureza alrededor de los 80 GPa, valor muy superior a los otros materiales catalogados como ultraduros; el nitruro de boro (60 GPa) y el nitruro de silico (40 GPa) —los cuales son también materiales que sólo se producen en el laboratorio—[5], pero aún por debajo del diamante (100 GPa).

La alta dureza es sólo una de las propiedades que son explotadas en las aplicaciones del carbono amorfo, ya que su mayor ventaja es la posibilidad de variar o ajustar las propiedades físicas dentro de intervalos bastante amplios, que difícilmente se puede lograr en materiales en bulto.

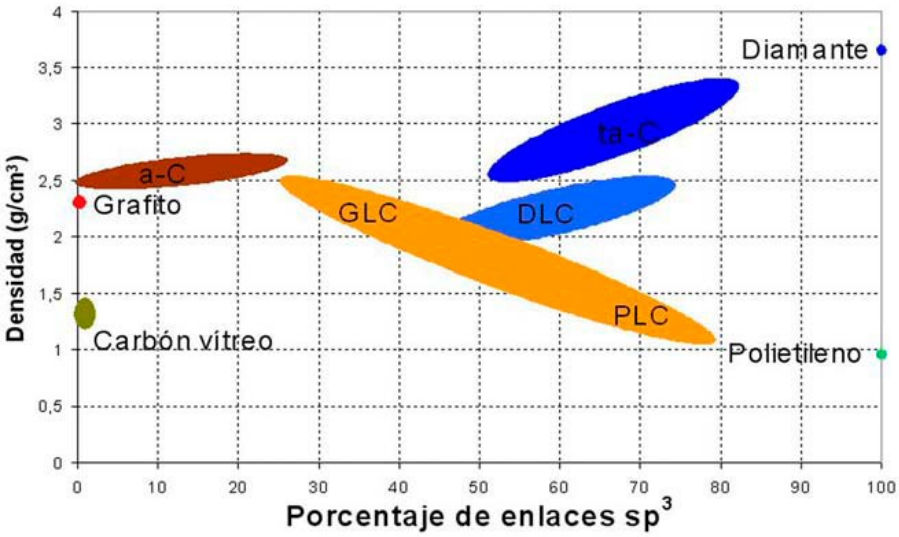



**Figura 7. Densidad volumétrica de las películas en función del porcentaje de enlaces sp3. Las películas hidrogenadas presentan menor densidad, de aquí la importancia de distinguir entre cuasidiamante (DLC) y ta-C.**

## Propiedades y nanoestructura

La diversidad en las propiedades del carbono amorfo no es solamente consecuencia de la fracción de enlaces $sp^2/sp^3$ y de la concentración de hidrógeno, sino también de lo que se conoce como el ordenamiento de los sitios $sp^2$.

Estudiando con detalle la estructura de las películas de carbono amorfo se ha encontrado que los átomos de carbono enlazados en sitios $sp^2$ tienden a aglomerarse, es decir, a formar sistemas conjugados, principalmente anillos aromáticos, debido a que hay una disminución en la energía total del sistema al formarse los sistemas conjugados [6]. De modo que, a escala nanométrica, el carbono amorfo presenta cierta estructura, la cual puede visualizarse como cúmulos de sitios $sp^2$ embebidos en una matriz de átomos enlazados en hibridación $sp^3$. Los cúmulos de $sp^2$ varían de tamaño, desde una cadena de dos átomos hasta anillos aromáticos de 6, 8 o más átomos o cúmulos de varios anillos unidos entre sí. El papel que juega el hidrógeno es el de limitar el tamaño de los cúmulos, ya que satura los enlaces alrededor, limitando así su crecimiento.

Las propiedades mecánicas dependen principalmente de la fracción de enlaces CC $sp^3$ ; mientras mayor sea, mayor será la dureza. Por otro lado, las propiedades ópticas y electrónicas están controladas por la distribución y el tamaño de los cúmulos de $sp^2$. Una película ultradura, como ta-C, tiene una fracción alta de enlaces $sp^3$ (80 por ciento) y el 20 por ciento

restante forman enlaces $sp^2$ que se encuentran distribuidos formando cadenas de dos átomos, pero muy pocos o ningún cúmulo; esto le permite tener una brecha óptica amplia, típica de un semiconductor. Una película de PLC, por otro lado, tiene también un alto contenido de enlaces $sp^3$, pero la mayoría de estos son del tipo CH $sp^3$; los sitios $sp^2$ se encuentran formando pequeñas cadenas o son enlaces CH $sp^2$, por lo que el material presenta una brecha óptica muy amplia característica de un dieléctrico, pero a su vez el material presenta una baja dureza y densidad.

La forma en que obtenemos información sobre la distribución de los sitios $sp^2$ es utilizando la espectroscopia Raman[7]. El efecto Raman es la dispersión de la luz debida al cambio en la polarizabilidad del material como con secuencia de las vibraciones de la red. Cuando es excitado con luz visible (~500 nm), el diamante tiene un modo activo en 1332 $cm^{-1}$ y un monocristal de grafito en 1580 $cm^{-1}$ (modo G), mientras que el grafito policristalino presenta otro modo a 1350 $cm^{-1}$ (modo D). El espectro visible de Raman de las películas de carbono amorfo presenta sólo los modos G y D, ambos de las vibraciones de átomos formando enlaces $sp^2$ y nada de la señal de los enlaces $sp^3$, independientemente de su contenido porcentual.

La razón por la que el espectro Ra man visible está dominado por los sitios $sp^2$, es que los electrones que forman enlaces π de los sitios $sp^2$ son más polarizables, lo que hace que la señal de los sitios $sp^2$ sea de 50 a 230 veces más intensa que aquella de los sitios $sp^3$ (que no contienen electrones π). En la actualidad, se ha identificado que en el carbono amorfo, el modo G se debe a enlaces dobles C=C, ya sea que estos se encuentren formando parte de un anillo o de una cadena, mientras que el modo D se debe únicamente a los anillos aromáticos (pico D), ya que es una dispersión originada por un modo específico de vibración de los anillos, conocido como modo "breathing" (respiración).

## *Es necesario correlacionar los espectros de Raman con otras propiedades como la conductividad y la brecha óptica*

Las películas de ta-C y PLC, que prácticamente no tienen anillos aromáticos, presentan espectros Raman muy similares, donde sólo se observa un pico G debido a la presencia de enlaces CC $sp^2$. Mientras que las películas del tipo grafíticas (GLC y a-C) presentan ambos picos D y G, indicando que la acumulación de los sitios $sp^2$ se da en mayor escala. Estas dos últimas tendrán una brecha óptica y dureza reducidas.

El espectro de una película de cuasidiamante hidrogenada (DLC) se encuentra



Tabla 1 Propiedades físicas de los distintos tipos de películas de carbono amorfo.

| | Grafito | Diamante | GLC | PLC | DLC | a-C | ta-C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Coordinación | 3 | 4 | ~3 | 2.5 | 2.8 | 2.9 - 3.3 | 3.4 -3.9 |
| Brecha Óptica (eV) | -0.04 | 5.45 | 1.1-1.7 | 1.7-4 | 2-2.5 | 0.4 - 1 | 1.5 - 3 |
| Dureza (GPa) | - | 100 | 10-20 | <10 | 50 | 5 - 20 | 60-80 |
| Módulo Young (Gpa) | 686 | 1144 | 170 | 150 | 300 | < 170 | 760 |
| Conductividad ($Scm^{-1}$) | $1\text{-}10^4$ | $10^{-16}$ | $>10^{-8}$ | $10^{-12}$ | $< 10^{-8}$ | $10^{-1}$ | $10^{-8}\text{-}10^{-10}$ |

entre estos dos extremos de PLC a GLC, con intensidades relativas D a G variando de acuerdo a la fracción de hidrógeno, el porcentaje de enlaces $sp^3$ y el grado de acumulación de los sitios $sp^2$. En consecuencia, no puede utilizarse Raman enel espectro visible como una herramienta única para identificar el tipo de película producida en el laboratorio.

Es necesario correlacionar los espectros de Raman con otras propiedades,como la conductividad, la brecha óptica y el contenido de hidrógeno para lograr identificar el tipo de material producido, aun sin medir la fracción de enlacessp$^2$/sp$^3$ de manera directa, lo cual es bastante difícil.

El tipo de enlace se determina por técnicas más sofisticadas, como pérdida de energía de los electrones (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy), resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) y absorción de rayos-X (XAS, X-ray Absorption).

La primera, EELS, involucra la preparación de las muestras para el microscopio de transmisión electrónico y un análisis del espectro de pérdida de energía de los electrones que atraviesan la muestra y que son recolectados con un medidor especial que debe acoplarse al microscopio[8]. La segunda técnica, NMR, requiere muestras de unos cuantos décimos de miligramos, lo cual es bastante difícil de lograr con películas de espesores menores a 1 micrómetro, que es lo normal en películas de carbono amorfo. La tercera técnica, XAS, está basada en la absorción de rayos-X por la muestra y si bien no se necesita una preparación especial de las muestras, los rayos-X deben ser producidos en un acelerador tipo ciclotrón, lo que limita la accesibilidad a dicha técnica.

Aun con estas dificultades, en el transcurso de los últimos 35 años, durante los cuales se han estudiado las películas de carbono amorfo, se ha logrado obtener suficiente información sobre sus propiedades, su correlación con los parámetros estructurales y el efecto de las condiciones de depósito en éstas.

## Modelos físicos de crecimiento

Una condición que deben cumplir los sistemas de depósito para efectivamente producir películas de cuasidiamante, con porcentajes de enlaces $sp^3$ mayores al 50 por ciento, es que el crecimiento se lleve a cabo con bombardeo iónico moderado. Es decir, gran parte del plasma debe estar ionizado y la energía de dichos iones debe caer dentro de un intervalo óptimo. El intervalo óptimo depende del sistema mismo de depósito, pero en términos generales se encuentra de 10–20 a 200–500 eV. Aún no se ha establecido claramente la razón por la que dichos límites varían de sistema en sistema. Sin embargo, debe ser consecuencia de las diferencias que existen en la densidad de iones y en la distribución de energía de los iones incidentes, ya que la.energía total depositada a la película es.una combinación de ambos parámetros.

### *Los iones incidentes sobre un sólido pueden ser retrodispersados*

El límite inferior de energía se refiere al valor mínimo necesario para producir una implantación superficial de los iones incidentes, a lo que se denomina subimplantación. Es en esta capa de átomos subimplantados donde se forman los enlaces tipo $sp^3$, mientras que aquellos átomos en la capa más superficial mantienen la hibridación de equilibrio, $sp^2$. El espesor de dicha capa depende de la energía

incidente a través de la longitud de penetración de los iones.incidentes. La capa se hace más gruesa a.mayor energía incidente, y de hecho a.energías muy altas todo el material se.convierte a la hibridación $sp^2$, debido al.daño producido por los mismos iones en su paso a través del material [9]. Experimentalmente se ha demostrado la existencia de la capa superficial de átomos formando enlaces $sp^2$ y a su vez se han desarrollado varios modelos analíticos para describir la formación de enlaces $sp^3$ en la zona de subimplantación. Dichos modelos están basados en los.procesos inducidos por el bombardeo iónico.

Los iones incidentes sobre un sólido pueden ser retrodispersados o incorporados al sólido. Aquellos que penetran al sólido desplazan átomos de su posición o los arrancan (sputtering). El ion incidente transfiere su energía a los átomos de la superficie por medio de colisiones inelásticas y cada átomo desplazado puede a su vez producir más colisiones dentro del material, produciéndose una cascada de colisiones. Una vez que los iones incidentes y átomos desplazados ya no son capaces de desplazar más átomos, el resto de su energía es disipada, predominantemente por vibraciones térmicas de la red (fonones). El efecto de estas vibraciones es importante, ya que puede: a) crear un pequeño volumen de disipación con temperaturas más altas que el resto del sólido, el cual es subsecuentemente enfriado a temperatura ambiente muy rápidamente (quenching, templado) o b) inducir procesos de relajación, como aniquilación de defectos o transformación de enlaces $sp^3$ a $sp^2$. Basados en estos fenómenos se han propuesto varios modelos para explicar la formación de enlaces $sp^3$ durante el crecimiento de las películas de carbono amorfo. A continuación mencionaremos los más importantes:

## Modelo de templado

Este modelo propone[10] que en el volumen de disipación producido por los iones y átomos al frenar, se alcanzan condiciones de alta presión y temperatura similares a aquellas de la transformación de grafito a diamante. Una vez formados los enlaces $sp^3$ estos quedan “congelados” debido al enfriamiento rápido. Sin embargo, este modelo predice una transformación de fase a valores definidos, que no es exactamente lo que se observa experimentalmente.

## Modelo de desplazamiento preferencial

El modelo propone que durante la cascada de colisiones inducidas por los iones incidentes, los átomos con enlaces $sp^2$ sufren un desplazamiento preferencial[11], es decir, son destruidos, en comparación con aquellos en $sp^3$, debido a que los sitios $sp^2$ tienen energías de desplazamiento menores. Este modelo depende de que exista una gran diferencia entre las energías de desplazamiento para átomos con enlaces $sp^2$ y $sp^3$, la cual se ha demostrado que no es tan grande.

## Densificación

Considera que la implantación superficial de las especies hipertérmicas (>10eV) es la responsable de la formación de enlaces $sp^3$, debido a que se forman regiones de alta densidad en las que el enlace $sp^3$ es energéticamente más favorable, de modo que localmente se da la transformación de $sp^2$ a $sp^3$. Este mo delo explica de manera satisfactoria los procesos de relajación que

pueden revertir la formación de enlaces $sp^3$, como alta temperatura del sustrato y alta energía de los iones [12]. Modelo de alto esfuerzo residual Al igual que el anterior, supone que es en la zona de subimplantación donde se generan los enlaces $sp^3$. Sin embargo, considera que la formación de enlaces $sp^3$ se debe a los altos esfuerzos residuales que se establecen por la deformación de la red generada por los iones implantados [13]. Cuando el esfuerzo residual alcanza valores que permitan el cambio de fase $sp^2$ a $sp^3$ se obtendrán películas de cuasidiamante. Aunque en efecto, la mayor parte de las películas de cuasidiamante tienen altos esfuerzos residuales, no se ha observado que exista un valor crítico por encima del cual se promueve la formación de enlaces $sp^3$ de manera preferencial. De hecho, estudios más recientes han demostrado experimentalmente que no existe una relación directa entre el esfuerzo residual en las películas y la fracción de enlaces $sp^3$ . [14]

Aunque aún se sigue buscando un modelo que explique completamente el proceso de formación de películas de cuasidiamante de manera general, independientemente del sistema utilizado, experimentalmente se ha logrado un control bastante adecuado del proceso de producción, lo que ha permitido el desarrollo de aplicaciones tecnológicas importantes.

## Resumen

Las películas de carbono amorfo consideradas como una fase metaestable del carbono se depositan a través de la descomposición de un gas de hidrocarburos o por la evaporación de grafito con métodos asistidos por plasmas.

El más conocido de esta familia de materiales es el cuasidiamante, ya que es el que exhibe propiedades mecánicas que lo caracterizan como un recubrimiento ultraduro. Sin embargo, la dureza es sólo una de las propiedades atractivas de las películas de carbono, ya que su mayor ventaja es la posibilidad de variar o ajustar las propiedades físicas dentro de intervalos bastante amplios durante el proceso de depósito. Por ejemplo, el índice de refracción puede variar entre 1.5 y 2.5, la brecha óptica entre 0 y 3 eV, el coeficiente de fricción entre 1x10-3 y 0.5, por mencionar sólo algunas. Gracias a esta diversidad, las películas tienen una gran variedad de aplicaciones como recubrimientos protectores en áreas como discos de almacenamiento de información magnética, partes automotrices, recubrimientos biomédicos y como recubrimientos antirreflejantes o en dispositivos microelectromecánicos.

# Bibliografía


*1 Properties and Growth of Amorphous Carbon, ed. S. R. P. Silva. EMIS Data Review Series No. 29.*

*2 Página del Dr. C. Kelires. www.kypro.physics.voc.gr.*

*3 J. Robertson, "Diamond–like amorphous carbon", Mat. Sci. Eng. R., 37 (2002) 129–281.*

*4 A. Grill, "From Tribological Coatings to low-k dielectrics for ULSI intercon-nects", Thin Solid Films, 398-399 (2001) 527–532.*

*5 J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings" Surf. Coat. Technol., 125 (2000) 322-330.*

*6 J. Robertson, E.P. O'Reilly, "Electronic and atomic structure of amorphous carbon", Phys. Rev. B, 35 (1987) 2946–2957.*

*7 A.C. Ferrari, "Determination of bonding in diamond–like carbon by Raman spectroscopy", Diamond and Relat. Mater., 11 (2002) 1053-1061.*

*8 A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Taner, V. Stolojan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, "Density, sp3 fraction and crosssectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energyloss spectroscopy", Physics Review B, 62 (2000) 11089–11103.*

*9 Y. Lifshitz, "Diamond like carbon–present status", Diamond and Relat. Mater., 8 (1999) 1659–1676.*

*10 C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.J. Erler, H.J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, "Structure and properties of quasi-amorphous films prepared by ion beam techniques", Thin Solid Films, 72 (1980) 19–32.*

*11 Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckestein, "Subplantation model for film growth from hyperthermal species", Phys. Rev. B., 41 (1990) 10468–10480.*
*12 J. Robertson, "Deposition of Diamond–like carbon", Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 342 (1990) 277-286.*
*13 D.R. McKenzie, W.D. McFall, W.G. Sainty, C.A. Davis, R.E. Collins, "Compressive stress induced formation of cubic boron nitride", Diamond and Relat. Mater, 2 (1993) 970.*
*14 A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, W. Milne, "Is stress necessary to stabilize sp3 bonding in diamond–like carbon?", Diamond and Related Materials, 11 (2002) 994–999.*
**ser42@iim.unam.mx*

Naturaleza muerta. Juan Soriano, 1941. Óleo sobre tela (51 x 61 cm). N° 7 MA

# Nanocúmulos de silicio: hacia el láser de silicio

G. Santana y J.C. Alonso, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

## Introducción

El silicio es el material por excelencia en la industria microelectrónica. Actualmente, los dispositivos de silicio constituyen más de 95 por ciento de los semiconductores vendidos en todo el mundo. El predominio del silicio en esta industria, respecto de otros semiconductores, se debe a factores como su gran abundancia y disponibilidad en la corteza terrestre, sus buenas propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas, los altos niveles de purificación y de control de impurezas que se han alcanzado, las excelentes propiedades de aislamiento eléctrico con que se pueden preparar películas delgadas de compuestos de silicio —como el óxido de silicio y el nitruro de silicio—, la efectividad de estas películas para pasivar la superficie del silicio y para producir barreras para la difusión y/o implantación de impurezas, y la selectividad al ataque químico y/o por plasma del silicio con respecto a sus compuestos aislantes.

Estos factores, aunados al gran avance en la tecnología planar del silicio y sus compuestos aislantes (preparación de películas delgadas homogéneas sobre áreas grandes), han hecho posible la integración de un número cada vez mayor de transistores y otros dispositivos electrónicos, con dimensiones características cada vez menores, en obleas de silicio cada vez más grandes, consiguiendo un aumento significativo en la velocidad de operación de los microprocesadores de las unidades centrales de procesamiento (CPU) y una reducción importante en el costo por bit. Por ejemplo, en el microprocesador Pentium 4 de Intel, existen aproximadamente $5 \times 10^7$ transistores (MOSFETs), que tienen longitudes de canal o de compuerta de alrededor de 180 nm, mientras que el microprocesador Itanium (McKinley) tiene más de $2 \times 10^8$ transistores con longitudes de canal por debajo de los 100 nm. La evolución de los circuitos integrados basados en silicio ha conducido de manera natural y sorprendente a la tecnología llamada nanoelectrónica, en donde los tamaños de los dispositivos han alcanzado dimensiones nanométricas (< 100 nm).

Desafortunadamente, en estos niveles de miniaturización se presentan severas limitaciones en la velocidad de operación de los dispositivos nanoelectrónicos, debido a que las líneas de interconexión se vuelven muy largas y quedan muy próximas entre sí, dando lugar a resistencias (R) y capacitancias (C) parásitas relativamente grandes, que introducen tiempos de retraso RC mayores que los tiempos de encendido o apagado de los dispositivos, así como un calentamiento excesivo por efecto Joule de los microprocesadores.

### *El silicio es el material por excelencia en la microelectrónica y la nanoelectrónica, pero la miniaturización tiene un límite*

Gracias a que en años recientes se ha dedicado un gran esfuerzo para tratar de reducir las resistencias y las capacitancias parásitas de las líneas de interconexión, mediante la introducción de dieléctricos intermetálicos de baja constante dieléctrica *k* y el uso de cobre en lugar de aluminio, ya se está alcanzando un límite en la reducción del tiempo de retraso RC. Por otro lado, los dispositivos semiconductores están a punto de alcan-

zar dimensiones con las que dejarán de funcionar debido a cambios en sus propiedades electrónicas por efectos de confinamiento cuántico.

## Optoelectrónica del silicio

Desde hace varios años se ha propuesto, como una de las soluciones más viables para seguir aumentando la velocidad de propagación y procesamiento de señales y de datos en sistemas de cómputo y/o de comunicación, el uso de señales e interconexiones ópticas en lugar de electrónicas. Debido a esto ha surgido un enorme interés, en el ámbito internacional, en torno al desarrollo de una nueva tecnología denominada optoelectrónica o microfotónica del silicio, cuyo objetivo es la integración en obleas de silicio de dispositivos electrónicos y ópticos basados en el silicio. Cabe señalar que el logro de la integración optoelectrónica completa con base en el silicio y sus compuestos aislantes tendría una influencia significativa en la tecnología de cómputo, despliegues visuales, comunicaciones, y otras tecnologías relacionadas, además de que permitiría seguir reduciendo los costos de los equipos correspondientes. A la fecha ya se ha logrado un cierto grado de integración optoelectrónica sobre obleas de silicio, ya que se pueden fabricar detectores ópticos de alta calidad de silicio, y ya son comunes los arreglos de detectores ópticos fabricados con dispositivos de carga acoplada (CCDs, del inglés charged–coupled devices). También es posible, mediante el empleo de películas delgadas de óxidos, nitruros y oxinitruros de silicio, de estequiometría variable, la construcción de guías de onda para la transmisión de señales luminosas La integración completa de la óptica y la electrónica requiere, sin embargo, la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs, del inglés light emitting diodes) y/o láseres de silicio, sobre la misma oblea de silicio que contiene detectores y dispositivos electrónicos. Por desgracia, como es bien sabido, el silicio es un emisor de luz extremadamente ineficiente y por esta razón ha tenido una influencia y un desarrollo muy reducidos en el campo de la fotónica (dispositivos emisores de luz, como LEDs y láseres). En la tecnología actual, los dispositivos semiconductores emisores de luz se fabrican casi exclusivamente a partir de semiconductores compuestos III-V y II-VI, de banda directa, como el arseniuro de galio, el fosfuro de indio, el zinc selenio, el nitruro de galio y otros, los cuales tienen eficiencias de emisión de luz mucho mayores que el silicio. A pesar de que en la actualidad existe una gran diversidad (en frecuencias y potencias) de láseres construidos con semiconductores compuestos, su integración directa sobre una oblea de silicio ha probado ser muy problemática. Cabe señalar que el láser, por ser una fuente de luz coherente y de alta densidad de energía, es preferible sobre otras fuentes de luz como los LEDs, ya que la luz incoherente de estos últimos

Figura 1.

no es suficiente para hacer interconexiones de alta velocidad y densidad, debido a las ineficiencias ópticas para enfocar la luz incoherente.

## Relevancia del láser de silicio y factibilidad de su fabricación

Mucho se ha hablado sobre la convergencia de la computación y las comunicaciones en los últimos años, aunque poco sobre el mayor escollo a salvar: las comunicaciones actuales se transmiten por pulsos de luz mientras que los ordenadores se basan en el movimiento de los electrones sobre silicio o cobre.

Sin embargo, es posible que muy pronto se consiga combinar ambos, ofreciendo un vehículo óptico para las CPUs de silicio o incluso usar la luz para computar. Esta es la idea de la computación óptica o fotónica sobre silicio, que está pasando de los laboratorios académicos a los fabricantes de chips.

"La microelectrónica se enfrenta al problema de que el principal retardo en los circuitos no se debe a la velocidad de las puertas lógicas, sino al cableado" explica Lorenzo Pavesi, un profesor de física experimental de la Universidad de Trento. Es lo que se llama "cuello de botella de interconexión". Por si fuera poco, los diseñadores de PCs y de procesadores están preocupados por la potencia disipada en forma de calor, potencia que, de seguir creciendo al ritmo actual, podría hacer que un CPU ardiera. Pavesi asegura que "la fotónica jugará un importante papel en la resolución de estos cuellos de botella".[1] La luz es inherentemente más eficiente que la electricidad. Es más rápida y se puede multiplexar (una fibra puede transportar varios canales a diferentes frecuencias) y, como cualquier poseedor de una laptop con un procesador Pentium IV puede asegurar, los electrones que se mueven por cables metálicos producen mucho más calor que la luz a través de fibras ópticas.

### *La integración de la optoelectrónica depende de que el silicio pueda mejorar su capacidad para emitir luz*

El láser es la mejor fuente de luz para la transmisión de datos. Si una PC tiene un lector de CD o de DVD, hay un pequeño láser también. Para conseguirla promesa de la fotónica, sin embargo, los fabricantes de chips necesitan poner un láser no en el interior del ordenador, sino en el interior de un chip de silicio: han de construir un láser de silicio. Hoy en día los láseres son relativamente fáciles de fabricar y son bastante comunes en comunicaciones, pero aún son demasiado grandes y caros como para caber en un chip. Para conseguir computación fotónica asequible en un chip, los fabricantes han de conseguir que el propio silicio emita luz láser que se pueda activar y desactivar para transmitir información digital. Desgraciadamente, el silicio no es un buen elemento para fabricar un láser. Se han intentado varias emita luz. Entre las más importantes actualmente se encuentra incluido el uso de nanocristales de silicio para emitir luz visible como un LED (encabezados por el grupo de Pavesi en 2000).[2] Pavesi afirma que él y otros investigadores han demostrado que ambos métodos permiten no sólo generar luz, sino también amplificarla. "Lo que todavía queda por hacer es implementar estos sistemas con una cavidad óptica (una matriz de espejos que convierta en coherente la luz) en la que inyectar corriente eléctrica (estimulando el silicio con electricidad en vez de con

luz) para tener un láser de inyección" dice Pavesi. "Estoy convencido de que los nanocristales de silicio finalmente serán capaces de emitir luz láser".1 Otros investigadores le apuestan, sin embargo, al erbio. STMicroelectronics, por ejemplo, afirma que tendrá un láser de silicio–erbio operativo en los próximos años.

## El silicio en bulto es un emisor de luz muy ineficiente



La baja eficiencia como emisor de luz del silicio se debe fundamentalmente a que es un semiconductor de banda indirecta y a que su brecha de energía prohibida (gap óptico) es muy pequeña (1.1 eV) y cae en la región de infrarrojo. En la figura 2 se muestra un diagrama de la estructura de bandas (energía, E, en función del vector de onda o momento del cristal, k) de un cristal de silicio, en donde se aprecia que la posición en el espacio k del mínimo de la banda de conducción ($k_{c,mín}$) no coincide con el máximo de la banda de valencia ($k_{v,máx}$). La excitación de un electrón de la banda de valencia llena con electrones la banda de conducción vacía y origina diversos mecanismos de recombinación electrón–hueco (e–h). El proceso de recombinación radiativa o emisión de luz de borde de banda ocurre cuando la energía de recombinación se libera en forma de un fotón. Como la cantidad de movimiento de un fotón es extremadamente pequeña y la energía y el momento del cristal se deben conservar, para que se lleve a cabo este tipo de recombinación es necesaria la emisión o absorción de una tercera partícula tal como un fonón (vibración de la red) de momento $k = k_{c,mín} k_{v,máx}$. Como este proceso es de segundo orden, su probabilidad de ocurrencia es muy baja, lo cual significa que el tiempo de vida radiativo, $t_R$, es muy largo, del orden de milisegundos. Esta no es la única limitante, ya que existen

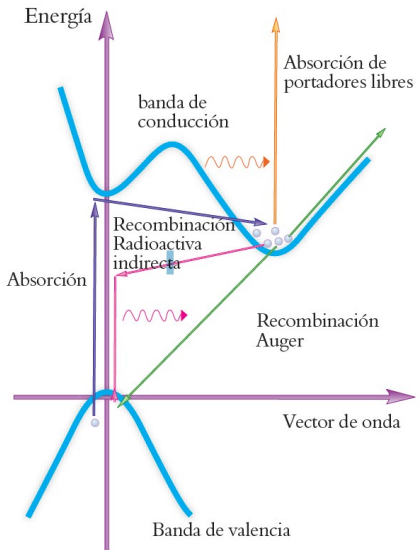



Figura 2. Estructura de bandas del silicio

láseres de otros materiales caracterizados por centros con tiempos de vida largos. El problema con el silicio es que mientras que esperan que ocurra la recombinación radiativa, los electrones y huecos se mueven, y si se de atrapamiento, se pueden recombinar no radiativamente. Normalmente los procesos de recombinación no radiativa son de primer orden, por lo que su probabilidad de ocurrencia es mucho mayor y sus tiempos de vida son típicamente del orden de los nanosegundos. La habilidad de un material para emitir luz está normalmente cuantificada por la eficiencia cuántica interna, que no es más que la razón de la probabilidad de que un par e-h excitado se recombine radiativamente y la probabilidad de que se recombine no radiativamente. Para un silicio grado electrónico su eficien cia cuántica interna es de $10^{-6}$.

***El silicio es un semiconductor de banda indirecta con un gap óptico pequeño, por eso es un emisor de luz ineficiente***

Esta es la razón por la que el silicio es un material con luminiscencia muy pobre.[2]

No obstante todo lo anterior, debido a la relevancia

del desarrollo de la optoelectrónica basada completamente en silicio, en todo el mundo se han realizado numerosos esfuerzos por soslayar de diferentes maneras el inconveniente del gap indirecto, para aumentar su eficiencia luminiscente y obtener dispositivos emisores de luz basados en el silicio. Las estrategias seguidas para lograr este fin son las siguientes: a partir de silicio volumétrico ultrapuro, a partir del silicio nanoestructurado, a partir del silicio dopado con erbio y a partir de cascadas cuánticas de silicio–germanio.

## Dispositivos luminiscentes basados en el silicio volumétrico ultrapuro

En el silicio en bulto ultrapuro el número de impurezas que constituyen centros de recombinación no radiativos se reduce al máximo y es posible observar una emisión eficiente de luz. Las superficies también son centros de recombinación no radiativos, por lo que deben ser pasi vadas con óxido de silicio o nitruros de silicio. Con esta idea se han seguido dos estrategias para obtener diodos emisores de luz basados en silicio. En la primera se han diseñado diodos en los que se reduce al máximo la recombinación no radiativa: se utilizan sustratos de alta calidad, se pasivan las superficies con óxidos térmicos de alta calidad y se limita el área de las regiones de dopaje a las áreas de contacto, entre otras medidas.[3] De esta manera se obtuvieron diodos con eficiencias de potencia cercanas a uno por ciento. El espectro de electroluminiscencia de los diodos así obtenidos es típico de la recombinación banda–banda y ocurre en la región del infrarrojo cercano (figura 3).

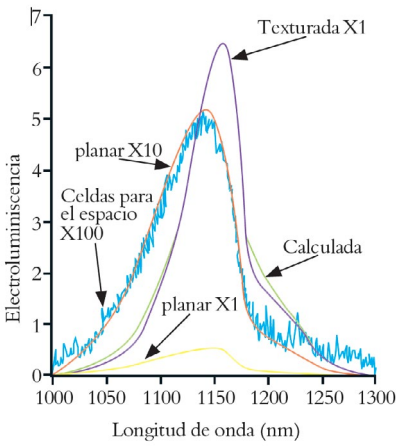



Figura 3. Espectros de emisión típicos de distintos dispositivos emisores de luz basados en el silicio en bulto ultrapuro.

La segunda estrategia para la obtención de dispositivos emisores de luz a partir del silicio en bulto se basa en la creación ex profeso (por medio del esfuerzo mecánico) de dislocaciones. Estas dislocaciones sirven de barrera a la difusión de los portadores, recluyéndolos en regiones libres de defectos y por lo tanto favoreciendo la recombinación radiativa. Las eficiencias cuánticas logradas de esta manera son de alrededor de uno por ciento y en la figura 4 se muestran espectros de emisión típicos.

### *Existen varias estrategias para obtener diodos emisores de luz basados en silicio volumétrico ultrapuro*

Más recientemente, un nuevo intento por obtener luz láser a partir del silicio fue publicado en la revista *Nature*:[4] un Laboratorio

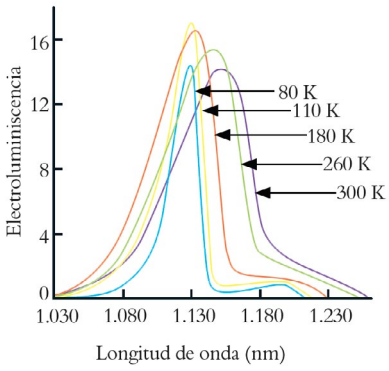



Figura 4. Espectros de emisión típicos en función de la temperatura de los dispositivos emisores de luz basados en el silicio en bulto que emplean dislocaciones para confinar a los portadores y propiciar la recombinación radiativa.

de Tecnología Fotónica de Intel reveló una manera de superar el obstáculo inicial del uso del silicio como medio para generar un haz de láser, un efecto en el que los electrones liberados por la energía de los fotones viajeros absorben la luz que atraviesa el silicio y cuyo efecto se potencia sobre todo para altas intensidades de luz.

Un grupo de investigadores del mayor fabricante del mundo de microchips resolvió el problema, llamado absorción de dos fotones, con una técnica propia del mundo de los semiconductores: crearon regiones tipo p+ y tipo n+ alrededor del trayecto del rayo (lo que se conoce como estructura PIN), dejando así para el trayecto del láser una zona fuertemente empobrecida que "aspira" a los electrones y evita que ocurra absorción en la zona por donde pasa el haz láser. En la figura 5 se muestra un esquema del láser de silicio fabricado utilizando el efecto Raman. Un rayo continuo generado a partir de silicio, que es luz infrarroja, podría dejar atrás las limitaciones de costos y tamaño de los actuales sistemas usados en cirugía y comunicaciones, que necesitan materiales más caros y extraños.

No obstante, este descubrimiento aún no sustituye a los láseres semiconductores comunes utilizados en la vida diaria como los lectores de DVD y en equipos de telecomunicaciones. Cabe señalar que bajo esta estrategia la lu miniscencia que se obtiene de los dispositivos de silicio en bulto representa energías de alrededor del tamaño de su gap óptico (1.1 eV), que es la región del infrarrojo cercano.

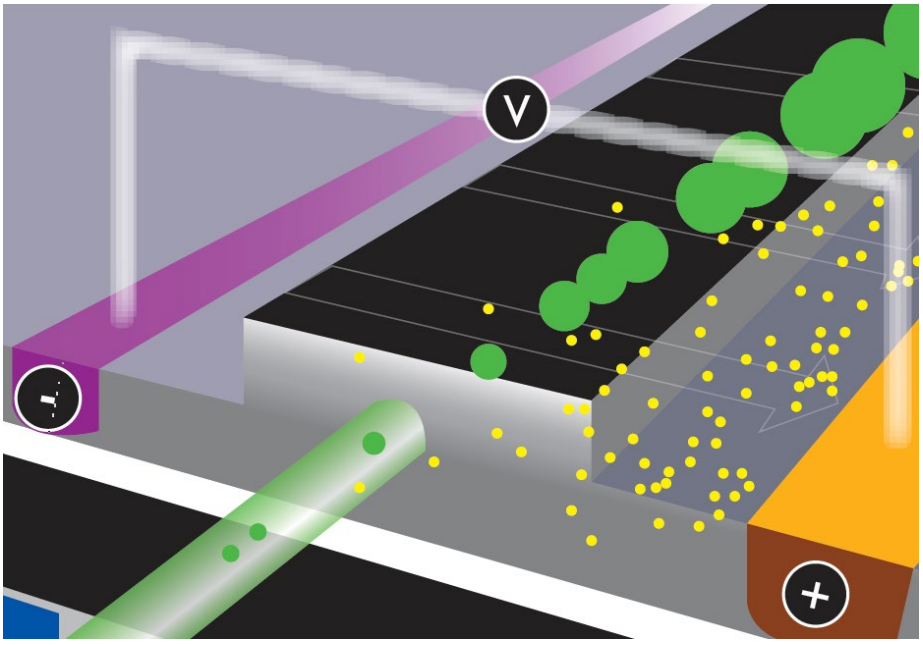



Figura 5. Esquema del láser Raman de silicio.

## Obtención de dispositivos emisores de luz a partir de silicio nanoestructurado

La obtención de dispositivos emisores de luz a partir de silicio nanoestructurado es una de las estrategias que más éxito ha tenido en los últimos años. Todo comenzó en 1990 cuando Canham[5] descubrió las propiedades luminiscentes del silicio poroso (SP), obtenido tras realizar un ataque electroquímico en un sustrato de silicio con ácido fluorhídrico (figura 6). Estas estructuras son capaces de luminiscer fuertemente entre el naranja y el rojo a temperatura ambiente.

La elevada eficiencia cuántica interna de fotoluminiscencia observada en el SP se explicó gracias a los efectos de confinamiento cuántico que provocan un aumento del gap y mayor probabilidad de recombinación, el confinamiento espacial de

los portadores libres impide que alcancen los centros de recombinación no radiativa, la reducción del índice de refracción del material incrementa de esta manera la eficiencia de extracción de la luz a través del material. El trabajo de Canham además de generar una gran especulación en todo el mundo con respecto a que se estaba a punto de lograr la integración optoelectrónica basada en el silicio, despertó un gran interés en la aplicación del silicio poroso en la tecnología de despliegues visuales (pantallas, señaladores, etc.), que requiere dispositivos que emitan en el rojo, el verde y el azul. Este trabajo también produjo gran actividad de investigación básica (íntimamente ligada a la investigación tecnológica) hacia el logro de un entendimiento de las propiedades fundamentales de este material y de los mecanismos que dan origen a su luminiscencia.[5]

A pesar de lo anterior, las investigaciones tecnológicas subsecuentes indicaron que antes de poder concluir que el SP podía convertirse en la base para una tecnología optoelectrónica compatible con el silicio se deberían resolver varios problemas.

El problema de la estabilidad de la luminiscencia del silicio poroso (SP) se identificó como uno de los más importantes por resolver, ya que se encontró que la intensidad de luz emitida por una muestra fresca (recién anodizada) de este material se degradaba después de cierto tiempo (disminuía su intensidad) e incluso se llegaba a extinguir, y lo mismo sucedía con los LEDs preparados con SP fresco.

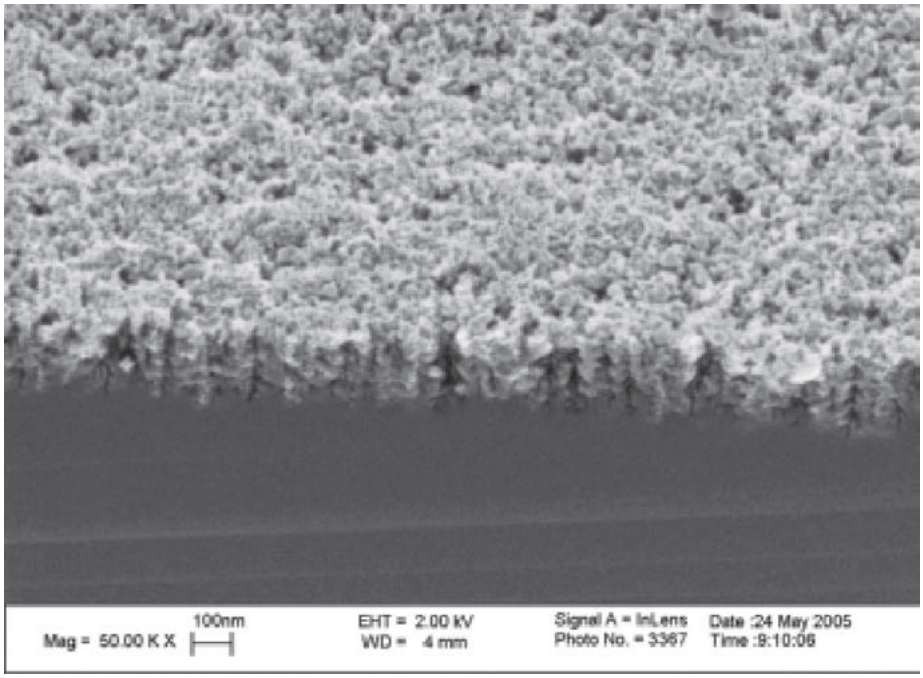



Figura 6. Estructura del silicio poroso.

El modelo más aceptado para explicar el origen de la luminiscencia de SP, basado en estudios de su estructura mediante microscopia electrónica y espectroscopia Raman fue el de confinamiento cuántico. Este modelo supone que el SP está formado por regiones de silicio cristalino de tamaño nanométrico separadas por poros llenos de aire como se muestra en la figura 6, y que debido a un efecto de confinamiento cuántico la brecha prohibida de los nanocristales de silicio se incrementa con respecto a la del silicio en bulto, además de que se convierte en una brecha directa.[6] Bajo este modelo simple, suponiendo que los nanocristales de silicio son cubos de arista L y usando la aproximación de la masa efectiva, se obtiene que la brcha prohibida confinada está dada por $E_{confinada}=_{Ebulto}+C/L^2$, donde C es una constante que depen-

***Desde hace diez años existen emisores deuz basados en silicio nanoestructurado a temperatura ambiente***

de de la masa efectiva de los electrones en el nanocristal. De acuerdo con esta fórmula y un cálculo aproximado de la constante C, al reducir el tamaño del nanocristal a dimensiones del orden de 3 nm, se encuentra que $E_{confinada} \approx 2\text{-}2.5$ eV, lo cual explica en buena medida la existencia de transiciones radiativas en el espectro visible (fotones con energías ~ 1.7-3.0 eV).

Así, a lo largo de la década de los noventa se obtuvieron dispositivos emisores de luz a partir del silicio poroso con eficiencias cada vez mayores, evolución que se muestra en la figura 7.

Sin embargo, estudios preliminares no mostraron evidencia de amplificación óptica en guías de onda de silicio poroso, lo que frenó su aplicación en la construcción de láseres.

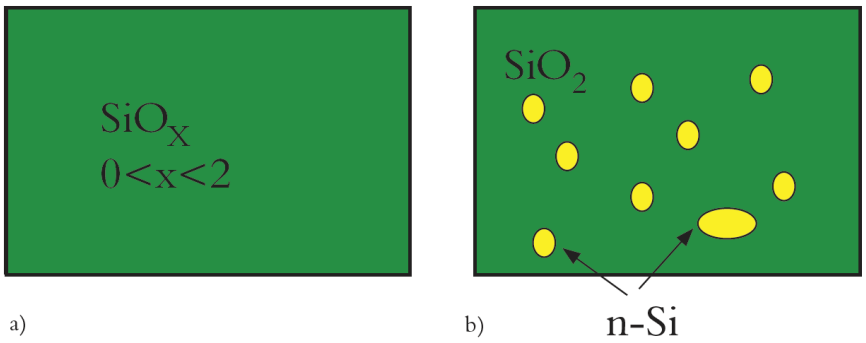



Figura 8. El óxido subestequiométrico de silicio a) puede servir de base para la obtención de nanoestructuras de silicio, cuando se somete a tratamientos térmicos que provocan la segregación del exceso de silicio b).

Paralelamente se generó una intensa actividad de investigación básica y tecnológica dirigida hacia la formación, mediante diversos procesos, de nanocúmulos o nanocristales de silicio (nc-Si), e incluso de otros elementos, embebidos en películas delgadas de diversas matrices aislantes (principalmente $SiO_2$, $Si_3N_4$, $SiO_x$:H, $SiN_x$:H), y al estudio teórico y experimental de su estructura, composición, propiedades ópticas, electrónicas, etc.[7-10] Inicialmente la manera más usual de crear estos nanocristales era a partir del óxido de silicio subestequiométrico con silicio en exceso (figura 8 a).

En el silicio nanoestructurado obtenido de esta manera es posible observar ganancia óptica. Cuando el óxido subestequiométrico se somete a un tratamiento térmico a altas temperaturas (1000-1300 °C) se produce la segrega ción del silicio en exceso, formándose las nanoestructuras de silicio dentro de la matriz del óxido (figura 8 b). Las propiedades luminiscentes del silicio nanoestructurado obtenido de esta manera son muy similares a las del silicio poroso: una ancha banda de emisión a temperatura ambiente, cuya posi-

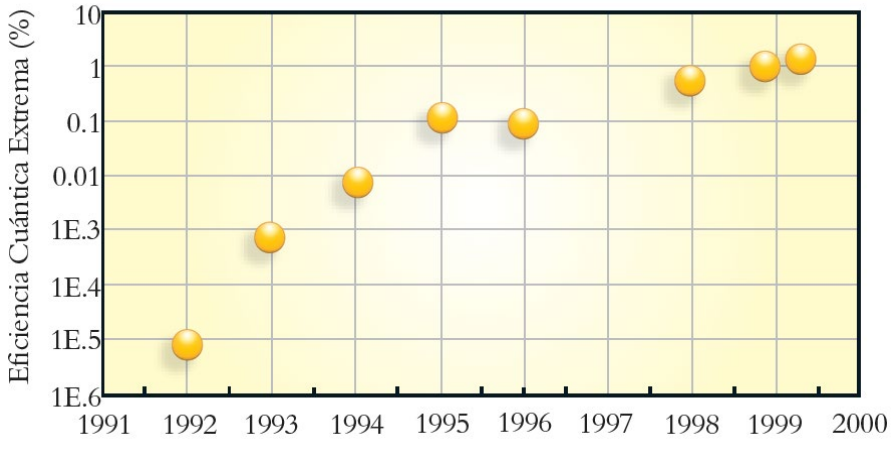



Figura 7. Eficiencia cuántica externa de LEDs basados en silicio poroso obtenidos a lo largo de la década de los noventa.

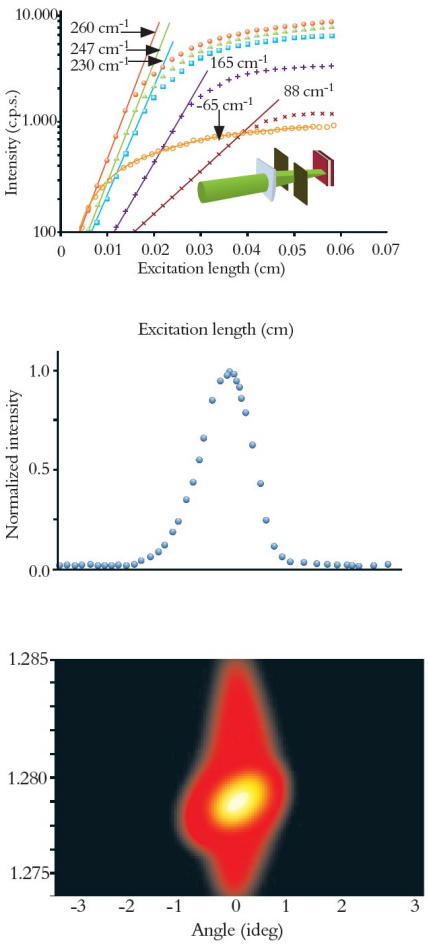



Figura 9. Ganancia óptica y emisión estimulada en nanopartículas cristalinas de silicio, Nature Materials, **4** (2005) 887-891.

ción espectral depende del tamaño de los nanocristales de silicio (figura 9).

Las investigaciones realizadas destacan las ventajas y desventajas comparativas del uso de óxido de silicio o nitruro de silicio como matriz para alojar nanocúmulos de silicio y fabricar dispositivos electroluminiscentes. Por ejemplo, como ventaja del $SiO_2$ se destaca su alta calidad de aislamiento eléctrico (altos voltajes de ruptura) debido a su amplia brecha de energías prohibidas (bandgap ~ 8-9 eV). Sin embargo, esto origina una altura de barrera de potencial nc-Si/$SiO_2$ relativamente alta (2.1-3.4 eV), que da lugar a altos voltajes de operación de los LEDs fabricados con nc-Si embebido en películas de óxido de silicio.[9] En este sentido, el nitruro de silicio por tener una brecha prohibida menor (bandgap~4-5 eV) da lugar a una barrera de potencial nc-Si/$Si_3N_4$ menor (1.5-2.0 eV), lo cual permitiría en principio reducir los voltajes de operación de los LEDs fabricados con nc-Si embebidos en películas de nitruro de silicio.[10]

## *Para llegar al láser de Si se emplea silicio dopado con erbio, que aumenta la capacidad de transmisión de las fibras ópticas*

Estudios recientes señalan también ventajas del hecho de que los nc-Si embebidos en las matrices aislantes sean amorfos en lugar de cristalinos. Debido a que la energía de la brecha prohibida del silicio amorfo en bulto, a-Si (1.6 eV), es mayor que la del silicio cristalino en bulto, c-Si (1.1 eV), se ha predicho que el a-Si es un mejor candidato para producir luminiscencia en el espectro visible, sin necesidad de un confinamiento tan estricto, de acuerdo con la brecha prohibida de los nc-Si correspondiente a cada caso, según el modelo de confinamiento cuántico:

$$E_{\text{a-Si confinado}} = E_{\text{a-Si bulto}} + C/L^2 = 1.6\ \text{eV} + C/L^2 \text{ para el a-Si, y } E_{\text{c-Si confinado}} = E_{\text{c-Si bulto}} + C/L^2 = 1.1\ \text{eV} + C/L^2$$

Cabe señalar que en la investigación orientada hacia la preparación de nanocúmulos o nanocristales de silicio embebidos en películas delgadas de óxido de silicio y nitruro de silicio destaca el uso de las técnicas de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD), debido a que éstas son cien por ciento compatibles con la microelectrónica del silicio. Otro aspecto que destaca es que el gas fuente de silicio más comúnmente utilizado para producir nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de dióxido de silicio y nitruro de silicio es el silano ($SiH_4$) y que, consecuentemente, en la gran mayoría de los casos subsiste el problema de la estabilidad en las propiedades luminiscentes, de absorción óptica y conducción electrónica, debido a la

incorporación de hidrógeno en las películas matriz ($SiO_x$:H, $SiN_x$: H) que alojan los nanocúmulos.[7-10]

Debido a que los enlaces del silicio con los elementos halógenos (Si-Cl y Si-F) son mucho más estables que los enlaces S-H, recientemente se ha producido un creciente interés en el uso de fuentes halogenadas de silicio como el $SiH_2Cl_2$ y el $SiCl_4$ para el depósito por PECVD de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de nitruro de silicio.[11]



## Nanocristales de silicio acoplados con erbio

Otra de las vías por las que actualmente se intenta llegar al láser de silicio es a través del silicio dopado con erbio. Este material se conoce por su uso en los amplificadores ópticos de las guías de onda y a él se debe el incremento actual en la capacidad de transmisión de las fibras ópticas. En estos amplificadores, una fibra óptica de cuarzo se dopa con iones $Er^{3+}$, cuya transición interna en 1.54 nm se explota para lograr la amplificación. Hasta hoy, siguiendo esta misma línea, se han obtenido LEDs de silicio dopado con Er que operan a temperatura ambiente. Un hallazgo importante en estas investigaciones fue el notable aumento de la luminiscencia del cuarzo dopado con Er cuando el cuarzo contiene n-Si embebidos.[12] Con este sistema se han diseñado dispositivos emisores de luz MOS con eficiencias cuánticas mayores de uno por ciento. Para los dispositivos de óxido de silicio subestequiométrico dopado con Er se han reportado eficiencias de alrededor de 10 por ciento, si bien todavía no resultan confiables.

El sistema de nanocristales de silicio (nc-Si) dopado con Er es muy prometedor para aplicarlo en láseres por diversas razones: primero, el material activo ($Er^{3+}$ en $SiO_2$)

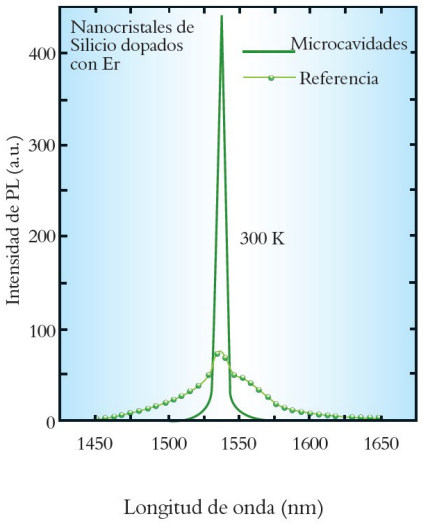



Figura 10. Emisión a temperatura ambiente de una microcavidad de silicio nanocristalino dopado con erbio.

ya ha demostrado *lasing properties*; segundo, la tecnología para producirlo es compatible con el procesamiento CMOS, y tercero, ya se han demostrado LEDs con una enorme efi ciencia, y microcavidades con excelentes propiedades luminiscentes (figura 10), a pesar de todo esto uno de los grandes inconvenientes es que su emisión es en el infrarrojo, lo cual limitaría el número de sus aplicaciones.

## Estructuras cuánticas en cascada de Si/Ge

Como alternativas, entre las vías seguidas para obtener el láser de silicio se encuentran las que utilizan las cascadas de silicio–germanio. Una forma de eludir la limitación fundamental del silicio para utilizarlo en láseres (su gap indirecto) es utilizar transiciones intrabanda en lugar de interbandas. Esto es lo que se persigue con los sistemas cuánticos de cascada de Si/Ge. El sistema Si/SiGe ofrece importantes ventajas sobre las heteroestructuras III-V cuando de aplicaciones en láseres de cascadas cuánticas se trata,[13] pues ofrece la posibilidad de integración monolítica con la microelectrónica del silicio; además,

en ellos no está presente la interacción no polar electrón–fonón, proceso dominante en las pérdidas de los láseres III-V de cascada cuántica, y un tercer aspecto favorable es que la energía de los fonones ópticos en el silicio es mucho mayor que en el GaAs (64 meV, comparado con 36 meV), por lo que la ventana de frecuencias dentro de la cual la dispersión por fonones ópticos está suprimida es mayor. Finalmente, la conductividad térmica del silicio es mucho mayor que la del GaAs, lo que significa mejores perspectivas para la operación de los pozos cuánticos a temperaturas no criogénicas (figura 11).

## Las investigaciones en este campo en México

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, aprovechando la experiencia de un grupo de investigadores en la preparación mediante técnicas PECVD y RPECVD de películas delgadas nanométricas (espesores < 100nm) de silicio y sus diversos compuestos aislantes, y en el estudio de su estructura, composición, propiedades electrónicas y ópticas, se inició un proyecto de investigación que se inserta en esta línea tan importante, cuyo objetivo principal es obtener mediante las técnicas PECVD y RPECVD y el uso de halogenuros de silicio ($SiH_2Cl_2$, $SiCl_4$, $SiF_4$) películas delgadas de nitruro de silicio y óxido de silicio que contengan embebidos nanocúmulos de Si, que presenten una alta eficiencia luminiscente.

***En la UNAM se realizan distintas investigaciones con el fin de obtener el láser de silicio y los logros no han sido pocos***

La figura 12 muestra la luminiscencia a temperatura ambiente de nanocúmulos de silicio embebidos en películas delgadas de compuestos de silicio preparadas por PECVD, usando mezclas de $SiH_2Cl_2$/ $NH_3$/ Ar, a distintas presiones: *a)* 0.2 torr, *b)* 0.5 torr, *c)* 1.0 torr. La a minúscula después del nombre de cada muestra indica que es el espectro de la muestra después de haber sido recocida a 1000 °C en una atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos de la investigación realizada hasta ahora son muy alentadores y constituyen una contribución importante hacia la construcción del láser de silicio.[13]

En la fgura 13 se muestra una imagen de alta resolución donde aparecen los cúmulos de silicio; en ella puede apreciarse la estructura cristalina de los cúmulos en materiales tal y como fue ron crecidos gracias al uso de compuestos clorados

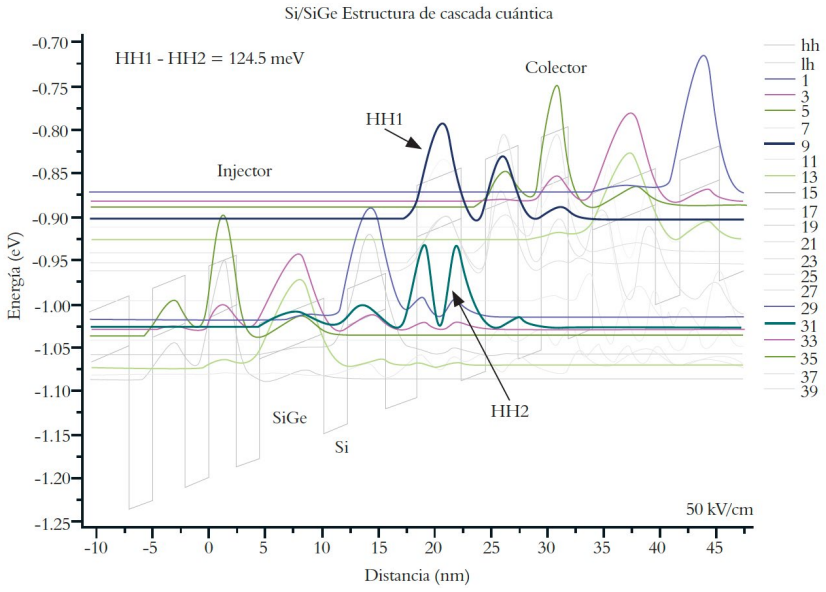



Figura 11. Estructura y emisión de un láser de Si/SiGe en cascada.

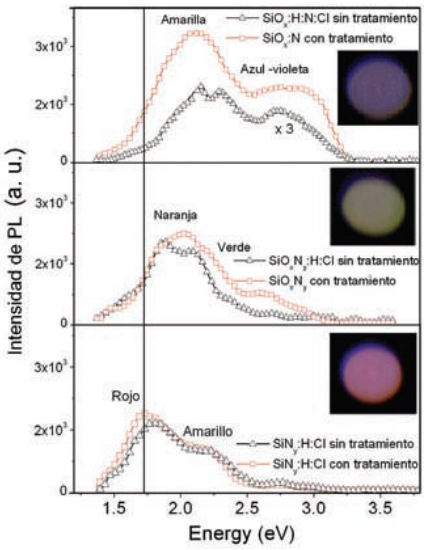



Figura 12. Espectros de fotoluminiscencia de nanocúmulos de silicio embebidos en diferentes compuestos de silicio.



de silicio, la distribución de tamaños de los cúmulos obtenidos se encuentran entre 1.5 y 4 nm, lo cual implica que la emisión puede variar en diferentes zonas del espectro visible en función del tamaño y la densidad de los nanocúmulos que prevalezcan y pueden de esta manera sintonizar diferentes colores según las condiciones de crecimiento.[14]

También en la línea de investigación hacia el láser de silicio, en nuestras instalaciones se llevan a cabo investigaciones dirigidas a la obtención de sistemas de pozos cuánticos del tipo $SiN_x$/nc-Si/ $SiN_x$, con muy buenos resultados en cuanto a eficiencia de emisión.[15] La figura 14 muestra, en una imagen de alta resolución, un sistema de pozos cuánticos de silicio crecidos en las instalaciones de IIM, donde se puede apreciar la estructura de barreras de nitruro de silicio de 20 nanómetros de ancho con pozos cuánticos de silicio cristalino con espesores de 2 nanómetros. También se muestra una imagen del color de la fotoluminiscencia obtenida al ser excitado el sistema con un láser de He-Cd a 325 nm. Esta emisión de color rojizo se produce por confinamiento cuántico en la dirección z del crecimiento.

Como se demuestra en este trabajo, se han obtenido importantes logros tanto en el ámbito internacional como en el nacional en el tema de fotónica cuántica, pero aún falta un buen tramo por recorrer en la ruta hacia el láser de silicio.

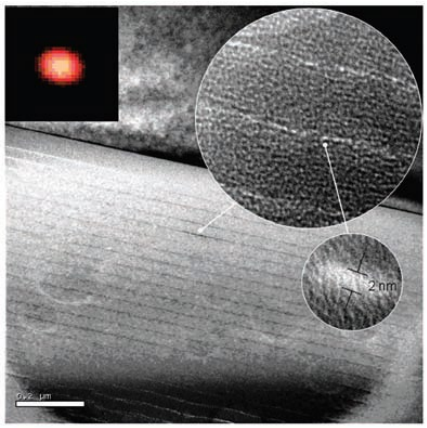



Figura 14. Imagen de alta resolución (HRTEM) donde se aprecia el sistema de pozos cuánticos de tipo $SiN_x$/nc-Si/$SiN_x$ y la emisión una vez que es excitado con un láser a 325 nm.

# Bibliografía

*1 L Pavesi, Materials Today, enero, 2005, 18.*
*2 L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, A. y F. Priolo, Nature, 408 (2000) 23.*
*3 M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal, Nature, 412 (2001) 805-808.*
*4 H. Rong et al, Nature, OJO (2005) 433-292.*
*5 L.T. Canham, Applied Physics Letter, 57 (1990) 1046.*
*6 C. García, B. Garrido, P. Pellegrino, et al, Physica E., 16 (2003) 429-433.*
*7 L.Y. Chen, W.H. Chen, F.C.N Hong, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 193506.*
*8 Y. Wang, D. Shen, Y. Liu, J. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu, Y. Lu, X. Fan, Physica E., 27 (2005) 284.*
*9 K.S. Cho, N.M. Park, T.Y. Kim, K.H. Kim, G.Y. Sung, J.H. Shin, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 071909.*
*10 A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, G. Galli, Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 097401-1.*
*11 S. Coffa, S. Libertino, G. Coppola, A. Cutolo, IEEE Journal of Quantum Electronics, 36, 10 (2000) 1206.*
*12 S.T. Huxtable, A.R. Abramson, C.L. Tien, A. Majumdara, Appl. Phys. Lett., 80, 10 (2002), 1737.*
*13 G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J. Aguilar–Hernández, G. Contreras–Puente, J.C. Alonso, "Influence of the surrounding host in obtaining tunable and strong visible photoluminescence from silicon nanoparticles", Appl. Phys. Lett., 80, 04 (2006) 1916.*
*14 A. Ponce, A. Benami, G. Santana, J.C. Alonso, J. Aguilar–Hernández, G. Contreras–Puente, A. Ortiz, J. Fandiño, D. Romeu, "Structural evolution of nanocrystalline silicon studied by high resolution transmission electron microscopy", Physics of Status Solidi, en prensa.*
*15 B.M. Monroy, G. Santana, J. Aguilar–Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras–Puente, A. Ortiz, J.C. Alonso, "Photoluminescence properties of SiNx/Si amorphous multilayer structures grown by plasma enhanced chemical vapor deposition", Journal of Luminescence, en prensa.*

# Óptica no lineal en materiales orgánicos y polímeros

## México y Japón se unen con un mismo propósito

Ana Laura Pérez–Martínez y Takeshi Ogawa,
Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

ana.laura@correo.unam.mx
ogawa@servidor.unam.mx

El presente artículo tiene la intención de dar al lector un panorama muy general de la óptica no lineal (ONL) de primer orden en polímeros y las ventajas que presentan estos materiales para aplicaciones en dispositivos fotónicos. Se ofrece un breve análisis de los principios de la óptica lineal, la no lineal y los fenómenos que ocurren como respuesta a la apli- cación de campos eléctricos intensos, así como las principales características —estructurales y químicas— de los materiales poliméricos con tales propiedades, porque estos compuestos son de los más prometedores para aplicaciones prácticas.

## Resumen

En los últimos años se han llevado a cabo muchas investigaciones en materiales orgánicos que presentan propiedades de ONL y están considerados como la base tecnológica para aplicaciones en fotónica[1-5] (control, generación y transmisión de la luz), gracias a las propiedades de estos materiales, que pueden generar nuevas frecuencias ópticas, modular, refrac- tar y transmitir la luz de acuerdo con el índice de refracción del material, lo que los convierte en la parte medular de los dispositivos fotónicos.

De la misma forma que el microprocesador revolucionó la electrónica a partir de 1971,[4] la manipulación de información basada en las ciencias ópticas está a punto de convertirse en el motor de las futuras innovaciones tecnológicas. La fotónica tiene aplicaciones en casi todos los sectores industriales: tecnologías de la imagen, la información, las telecomunicaciones y la salud.

Las ciencias ópticas, en particular la ONL, han tenido un desarrollo muy acelerado en los últimos años, principalmente con la invención del láser. Este hecho, aunado al desarrollo de materiales avanzados tanto orgánicos como inorgánicos, ha abierto la posibilidad de observar efectos de ONL con gran eficiencia, por lo que se ha convertido en una prioridad para la ingeniería de materiales.

Dada la flexibilidad de la síntesis de compuestos orgánicos, la mayoría de los científicos especializados en este tema se ha abocado al estudio y desarrollo de nuevos materiales, cuyo parámetro de referencia son los materiales inorgánicos y sus respuestas ópticas.

## Óptica lineal y no lineal

### La luz a través de un medio

La materia es un sistema molecular que posee cargas eléctricas que pueden interaccionar con una onda electromagnética, de manera que el campo eléctrico de la luz ejerza una fuerza sobre las cargas de la materia y sobre los dipolos, tanto de los átomos como de las moléculas, lo que provoca una vibración o una aceleración.

*La óptica no lineal se volvió importante con la invención del láser en 1960*

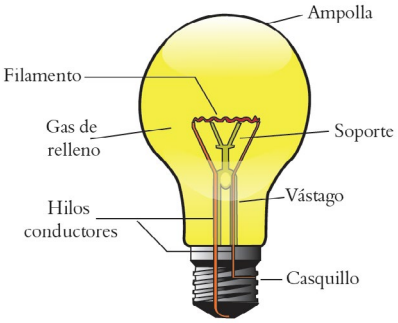
Por tal motivo la luz transmitida y emitida, después de pasar por el material, tendrá ciertas modificaciones que dependerán del mecanismo que suceda durante la propagación de ésta a través del medio.

## El futuro está en la fotónica

La fotónica es la ciencia que investiga y desarrolla la tecnología asociada principalmente con la generación

y el control de la luz, cuya unidad cuántica es el fotón. Su propósito principal es la transmisión y manipulación de la información, usando los fotones como portadores de datos e instrucciones. El intervalo de aplicaciones de la fotónica se extiende desde la generación de energía hasta la detección en procesos de telecomunicaciones (por ejemplo, la fibra óptica).

La electrónica funciona con base en flujos electrónicos y es el principio con el cual trabajan los aparatos correspondientes (radio, televisión, teléfonos, computadoras, etc.). Por otro lado, la fotónica se basa en el flujo de fotones. Algunos aparatos clásicos como cámaras fotográficas, telescopios, microscopios y otros más recientes como los lectores de códigos de barras o de CD y los apuntadores láser




Partes de un foco

Figura 1. Lámpara incandescente: es la fuente de luz artificial más próxima a la luz del día.

combinan una parte electrónica con otra fotónica y se conocen como aparatos optoelectrónicos, considerados como aparatos de transición en el mundo de la electrónica hacia una generación de aparatos puramente fotónicos.

## Óptica no lineal (ONL)

Generalmente la presencia de un campo óptico débil (como la luz producida por una lámpara incandescente, figura 1) no afecta al medio molecular con el cual interacciona. Al propagarse el campo eléctrico de la luz a través de la materia, ésta se comporta de forma cuántica y se produce un fenómeno de óptica lineal (refracción o absorción). La luz generada por fuentes comunes se propaga de manera lineal a través de medios homogéneos y transparentes. Así, ni las propiedades ópticas del material ni las de la luz (frecuencia e intensidad) se ven afectadas o transformadas. Existen, sin embargo, ocasiones en que al presentarse un campo eléctrico muy intenso (como un haz de luz producido por un láser, figura 2) el medio se modifica significativamente, muestra una sensibilidad al campo y se modifican sus propiedades, como el índice de refracción y la absorción, al pasar la luz a través del material. A su vez, el material puede modificar algunas características del haz, como su amplitud e incluso la generación de radiación a otras frecuencias (generación de armónicos); en estas situaciones se dice que se trata de un fenómeno óptico no lineal. Estos fenómenos de ONL no tuvieron mucha importancia hasta la invención del láser en 1960,[7] debido a la modificación de las propiedades ópticas de un material por la interacción de la materia simultáneamente con una o varias fuentes de radiación emitidas por láser.

Al incidir un rayo de luz en el material puede suceder que la frecuencia del rayo sea igual a una frecuencia de transición entre dos niveles de energía del material, lo que da como resultado una emisión de luz o una absorción de radiación; sin embargo, si la frecuencia del campo electromagnético no corres- ponde a la frecuencia de resonancia del material, lo que sucederá es un desplazamiento de la distribución normal de las cargas eléctricas presentes en la materia; esto es lo que se conoce como polarización

inducida. Si este efecto se presenta de forma no armónica da origen a los efectos de ONL. La luz tiene un campo eléctrico (E) que al interaccionar con las cargas del material, como se dijo, provoca un desplazamiento de la densidad electrónica, lo cual resulta en un dipolo inducido con momento dipolar μ. Lo anterior, para campos pequeños, se representa como sigue:

$$\text{Polarización} = \mu = \alpha E \qquad [1]$$

donde α es la polarizabilidad lineal del material. Este parámetro es una medida del grado de desplazamiento de los electrones bajo la presencia de un campo eléctrico (E).

Una respuesta lineal del material será aquella radiación que se reemite con la misma frecuencia (ω) que la de la radiación incidente (figura 3*a*) y una respuesta no lineal se producirá cuando la reemisión de la luz por medio del material tenga una frecuencia diferente, por ejemplo del doble (2 ω) (figura 3*b*) o triple (3 ω) de la frecuencia incidente. Los casos de respuestas no lineales se clasifican como generación de segundo (2 ω) o tercer orden (3 ω) y se denominan generación de segundo o tercer armónico respectivamente.

Si se tiene una respuesta óptica no lineal en el material debido a la interacción de la luz láser, ésta puede describirse con una serie de potencias (ecuación 2) para expresar el cambio inducido en el momento dipolar molecular en un material:

$$P(E) = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE \qquad [2]$$

donde P es la polarización electrónica, E el campo eléctrico aplicado, α la polarizabilidad lineal, β la hiperpolarizabilidad lineal y γ la hiperpolarizabilidad cuadrática.

Ahora bien, si el material tiene un arreglo macroscópico, existirá una correspondiente polarización macroscópica en el bulto del material (ecuación 3), que puede expresarse en esta forma:

$$P(E) = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} EEE + \ldots + \ldots \qquad [3]$$

donde $X^{(n)}$ es la susceptibilidad macros- cópica. Este parámetro tiene una relación directa con los correspondientes términos moleculares (α, β y γ) y se obtiene mediante correcciones de interacciones moleculares y macroscópicas.

Al analizar la ecuación 3, el primer término se refiere a efectos de óptica lineal, el segundo corresponde a los siguientes fenómenos; por ser el primer término no lineal, $X^{(2)}$ representa los términos no lineales de primer orden, es decir, generación de segundo armónico, suma de frecuencias, diferencia de frecuencias, rectificación óptica y efecto Pockels.

Y el tercer término involucra los efectos de óptica no lineal de segundo orden: generación de tercer armónico, absorción de dos fotones, autoenfocamiento y efecto Kerr.

Los campos utilizados para que estos efectos se presenten se encuentran dentro del orden de $10^3$ a $10^6$ V/cm y con unas frecuencias que oscilan entre $10^{15}$ y $10^{18}$ Hz.[8]

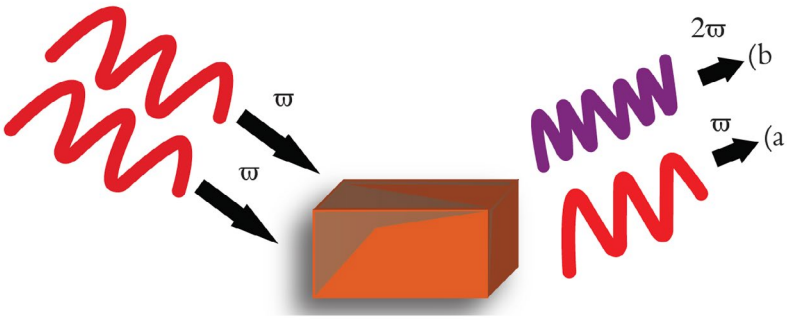



Figura 3. Procesos ópticos a) lineales y b) no lineales de primer orden (1-ONL).

## Generación del segundo armónico (SHG)

La generación del segundo armónico es un proceso no lineal, en el cual los fotones interactúan efectivamente con un material no lineal, combinándose para formar nuevos fotones con el doble de energía y, por lo tanto, con el doble de la frecuencia y la mitad de la longitud de onda de los fotones iniciales. Este fenómeno se conoce como SHG por sus siglas en inglés (second harmonic generation).

La SHG se produce como una suma de frecuencias (ecuación 4), en la cual se suman dos ondas de luz con ω 1 y ω 2, que dan como resultado una onda con frecuencia ω 3. Un caso especial para la SHG se presenta cuando ambas ondas de luz tienen la misma frecuencia ω (ω = ω 1 = ω 2) e inciden sobre un material con propiedades de ONL de primer orden, lo que da como resultado la generación del doble de la frecuencia (2 ω = ω 3) (figura 3*b*).

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \qquad [4]$$

Para sistemas no isotrópicos (la isotropía es la propiedad de ciertos cuerpos en los que uno o más parámetros no dependen de la dirección en que se miden), el término dominante de la polarización no lineal es generalmente el de primer orden, por esta razón, una condición para el estudio del segundo armónico es que el material a estudiar sea no isotrópico y no tenga centros de simetría.

***La respuesta no lineal se produce cuando la reemisión de luz por medio del material tiene una frecuencia diferente***

## Materiales orgánicos para fotónica

En los últimos años ha crecido el interés por los materiales orgánicos con propiedades de ONL debido a que presentan gran versatilidad y son fácilmente adaptables para usos particulares. Un material ideal que podría tener usos potenciales en dispositivos fotónicos debe poseer una combinación de características fisicoquímicas que se enumeran a continuación:6 gran eficiencia en la producción de algún efecto de ONL, β y γ elevadas, alto umbral de resistencia al daño del láser, respuesta óptica rápida, flexibilidad arquitectónica para diseño molecular y morfología, capacidad para procesarse en forma de cristales, películas delgadas, etc., transparencia óptica, fácil fabricación (síntesis con reactivos no costosos), no tóxico, con alta resistencia a fuerzas mecánicas y estabilidad térmica.

Comparados con los materiales para ONL inorgánicos, los compuestos orgánicos pueden satisfacer todos los requisitos. Los materiales orgánicos ofrecen gran variedad de posibilidades para realizar modificaciones químicas y la mayoría de los inconvenientes que presentan otros materiales se pueden solucionar fácilmente con métodos físicos o químicos.

Sistemas orgánicos para ONL Desde 1964 diferentes grupos de investigadores han reportado en sus trabajos sobre ONL la generación del segundo harmónico (SHG), que se había observado en diferentes compuestos orgánicos; sin embargo fue en 1970[9] cuando Davydov y sus colaboradores reportaron una fuerte SHG en un compuesto orgánico que contenía un grupo aceptor y otro donador de electrones unidos por un anillo de benceno. Este descubrimiento creó el entendimiento básico de las estructuras orgánicas que pueden presentar

grandes efectos de SHG y despertó gran interés en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que presentaran este fenómeno; este tipo de materiales son en la actualidad los compuestos más estudiados.[10]

Así, en general son tres los requisitos para tener actividad ONL en materiales orgánicos: polarizabilidad, se necesita una gran cantidad de electrones para perturbarse o desplazarse del estado de equilibrio; distribución de carga asimétrica (incorporación de grupos donadores (D) y aceptores (A) de electrones) y un ordenamiento de las moléculas sin centro de simetría.

Tales requisitos los cumplen los sistemas donador (D) y aceptor (A) de electrones unidos en las terminales opuestas por un sistema π–conjugado (figura 4). Los colorantes han sido moléculas claves para obtener este tipo de respuestas por contener regiones de distribución electrónica de carga deslocalizada (sistema π–conjugado), lo que permite gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula. Es deseable que el colorante empleado para ONL tenga una hiperpolarizabilidad grande, que dependerá directamente de los grupos donadores y

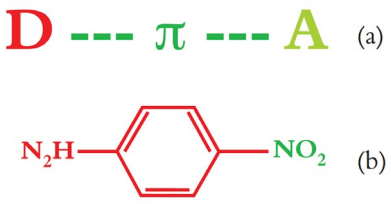



Figura 4. a) Ejemplo de la estructura de una molécula simple para aplicación en ONL, b) en el caso de la p–nitroanilina el $NH_2$ funciona como grupo donador y el $NO_2$ como grupo aceptor de electrones unidos por un sistema π–conjugado (anillo de benceno).

aceptores de electrones en cada extremo de la molécula, de la distribución electrónica, así como de la longitud de conjugación y la planaridad de la molécula, que es un factor importante en la actividad ONL (gráfica 1).

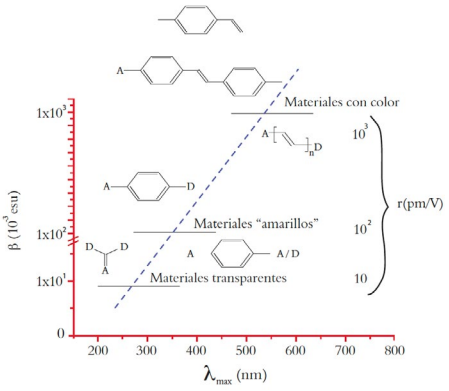
Levine y Oudar, así como Chem- la10 demostraron la importancia de μ cuando calcularon la magnitud y señal de la β del nitrobenceno, la anilina y la p–nitroanilina (figura 5). En la tabla 1 se enlistan los valores de β para cada una de las estructuras moleculares donde claramente se nota la influencia intermolecular de los grupos donador–aceptor en el momento dipolar.

La posición de los grupos donador–aceptor en la p–nitroanilina la convierten en una molécula sin centro de simetría; las características de los grupos aceptor y donador de electrones resultan en una transferencia de carga. Todo esto en conjunto provoca que la molécula muestre un valor de β grande debido a la gran distribución asimétrica de carga dada por la disposición de los electrones π en la molécula.[10]

Gracias a esta descripción puede verse la importancia de la estructura molecular, pues influye en la magnitud del valor de β y por lo tanto en la calidad de la molécula para aplicaciones en ONL.

## ¿Por qué polímeros para ONL?

Existen varias razones para la incorporación de los




Gráfica 1. Se muestra la tendencia del diseño de las moléculas, donde se observa una tendencia lineal entre β y $\lambda_{max}$. La conjugación de la molécula y la transferencia de carga en la misma influyen directamente en el color y la no linealidad de los compuestos moleculares; r es el coeficiente electro–óptico (EO).[7]

polímeros a la ONL, pero entre las más importantes se encuentra la gran flexibilidad para añadirse a dispositivos. En estos materiales el efecto es eléctrico, lo cual asegura, en combinación con su baja constante dieléctrica (es decir, aislante), una alta velocidad de respuesta para los sistemas de comunicación del futuro. Además se han repor- tado coeficientes electro–ópticos (EO) (parámetros para saber qué tan eficiente es un material para dispositivos fotónicos) con valores superiores a 34 pm/V para polímeros funcionalizados con cromóforos que contienen propiedades de ONL orientados en una sola dirección, para que cumplan con el requisito de no isotropía. Mientras tanto, los valores reportados para materiales inorgánicos[12] se encuentran en alrededor de 32 pm/V, lo cual demuestra la ventaja de los compuestos orgánicos sobre los inorgánicos. Aunado a esto, los polímeros, gracias a su gran versatilidad en la síntesis química, tienen la ventaja de su bajo costo de producción comparados con los cristales inorgánicos, buena calidad óptica (transparencia) y estabilidad física, mecánica, térmica y química.

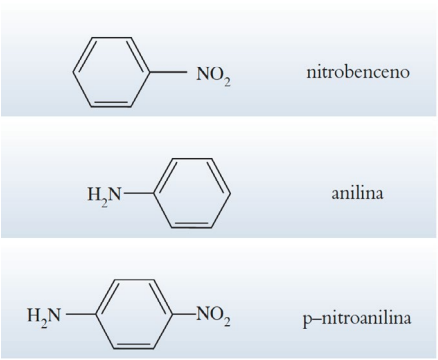



Figura 5. Importancia de los grupos donador–aceptor en la magnitud de la hiperpolarizabilidad.

El estudio de propiedades de ONL en materiales poliméricos se basó al principio en sistemas cristalinos de diacetilenos y rápidamente se extendió a materiales monocristalinos. En ambos casos, el origen del carácter de ONL se debe a la naturaleza de la molécula y en gran parte a la estructura del polímero. Los polímeros funcionalizados con DπA (DπA = sistema donador–sistema π–conjugado–aceptor) son una de las aproximaciones más prometedoras en el desarrollo de nuevos materiales para estas aplicaciones. En general existen tres estructuras de polímeros para utilizarse en ONL de primer orden; a continuación se presentan en orden creciente de estabilidad: sistemas dispersos, que son agregados de moléculas DπA sin una unión química con la matriz polimérica (sistemas receptor–huésped) (figura 6 a); sistemas funcionalizados, con unión covalente entre los DπA y la cadena del polímero, que pueden estar como grupos colgantes o incluidos en la cadena principal del polímero (figura 6 b) y sistemas entrecruzados de tipo covalente (figura 6 c).

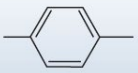
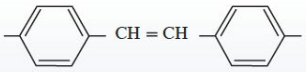
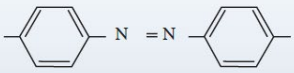
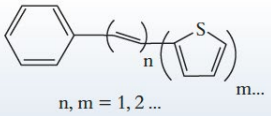
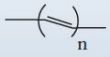
Una de las mayores desventajas de los sistemas dispersos es que tienen bajas temperaturas de transición vítrea (Tg), causadas por la incorporación del DπA y su distribución heterogénea en el polímero. Sin embargo se sigue haciendo uso de este tipo de sistemas debido a la facilidad para incorporar

Tabla 1. Hiperpolarizabilidades de nitrobenceno, anilina y p–nitroanilina

| Molécula | Momento bipolar (D) | β ($10^{-30}$ esu*) | Longitud de onda (μm) |
|---|---|---|---|
| Nitrobenceno | 3.93 | 1.97<br>2.20 | 1.318<br>1.06 |
| Anilina | 1.56 | 7.9<br>1.10 | 1.318<br>1.06 |
| p–nitroanilina | 6.29 | 21.1<br>34.5 | 1.318<br>1.06 |

* esu es una unidad electrostática que, para β, es el Sistema Internacional, equivale a $C^3m^3/J^2$.

Tabla 2. Grupos funcionales con electrones π

| | |
|---|---|
| Bencenos |  |
| Estilbenos |  |
| Azo-bencenos |  |
| Tolanos | |
| Feniltiofenos<br>Polienos |  <br>n, m = 1, 2 ...<br>  <br>n = 1, 2 ... |



una variedad considerable de DπA a la matriz polimérica y la sencilla construcción de los dispositivos en diversos sustratos. Además ofrecen una baja constante dieléctrica y se puede trabajar en un amplio intervalo de frecuencias.

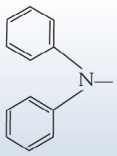
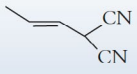
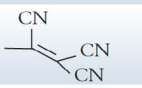
## Conclusión

Los sistemas funcionalizados ofrecen grandes ventajas, como el hecho de que pueden contener una alta concentración de DπA. Por medio del modelado químico se pueden hacer modificaciones en la molécula para obtener mayor respuesta, se pueden orientar los DπA con campos eléctricos para obtener una menor relajación de esta orientación debido a la unión química que tienen con la cadena principal del polímero. La distribución del DπA es totalmente homogénea en una película delgada, lo que evita pérdidas por dispersión. Las ventajas son claras entre los sistemas dispersos y los funcionalizados, estos últimos muestran su superioridad.

Puede aumentarse la estabilidad en los sistemas funcionalizados por medio del entrecruzamiento de las cadenas principales del polímero, lo que permite obtener materiales muy estables física, mecánica, térmica y químicamente, y prolongar el tiempo de vida con respuesta ONL.

Muchos investigadores en todo el mundo han estudiado con gran interés el campo de la ONL en polímeros desde 1970 hasta el año 2000. Dichos estudios se han enfocado en que este tipo de materiales tiene la posibilidad de sustituir la tecnología electrónica por tecnología fotónica. Sin embargo, debido a problemas de baja estabilidad térmica y temporal y pobre susceptibilidad ONL no se han podido construir dispositivos eficientes. A pesar de estos problemas, recientemente en nuestro grupo hemos obtenido nuevos tipos de polímeros con excelente estabilidad y alta susceptibilidad ONL,13-15 y

Tabla 3. Sistema donador–aceptor

| Donadores | | Aceptores | |
|---|---|---|---|
| Nombre | Estructura | Nombre | Estructura |
| Aminio | $H_2N–$ | Nitro | $NO_2$ |
| Doialquilamino | $R_2N–$ | Ciano | –CN |
| Difenilamino |  | Dicianoetenil |  |
| Metoxi | $H_3CO–$ | Tricianoetenil |  |

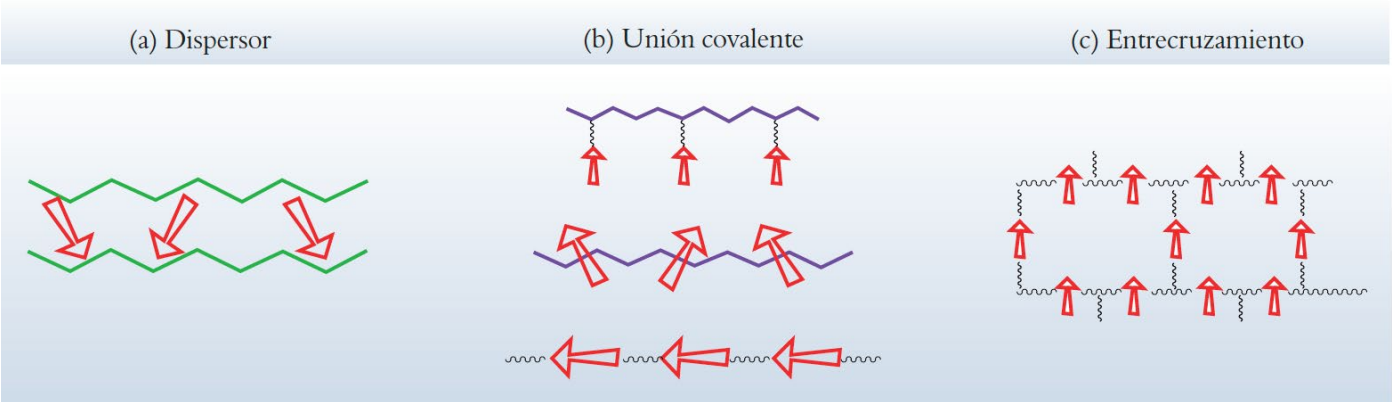



Figura 6. Los modelos más utilizados en la preparación de polímeros orientados, con propiedades de ONL de primer orden: a) sistema anfitrión–huésped, b) polímeros unidos covalentemente a cromóforos y c) polímeros reticulados.

esperamos que se utilicen en la construcción de dispositivos fotónicos.

La síntesis de nuevos y mejorados compuestos orgánicos para la construcción de dispositivos fotónicos parece inevitable. Efectivamente, hay un gran avance en materiales orgánicos y poliméricos, específicamente debido a la longitud de sus cadenas y su rápida respuesta no lineal. Sin embargo, construir cualquier dispositivo fotónico no es una tarea fácil, por lo que trabajar en equipos multidisciplinarios, donde la solución de múltiples problemas se pueda realizar en forma más eficiente por diversos expertos, es lo más recomendable. En Japón se han hecho estudios sobre el tema y México tiene una colaboración bien establecida con los investigadores de ese país por medio de nuestro grupo de trabajo desde hace algunos años.

# Bibliografía

*1 Ye y T. Marks, "Synthesis of Molecular Arrays with Nonlinear Optical Pro- perties. Second–Harmonic Generation by Covalently Functionalized Glassy Polymers", Macromolecules, 20 (1987), 2322-2324.*
*2 K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comiz- zoli, H.E. Katz, M.L. Schiling, "Elec- tro–optic effects and second–harmonic generation in corona–poled polymer films", Appl. Phys. Lett., 53 (1988),1800-1802.*
*3 L. Arizmendi, "La física hoy", Fotónica, página de física de la UAM (http://www. fisicahoy.com)*
*4 Revista Tendencias Científicas (http:// www.tendencias21.net)*
*5 F.A. Cruz Soto, Instituto Tecnológico de Costa Rica (http://www.itcr.ac.cr/ departamentos_escuelas/fisica/Boletin/ Archivos/A2N5/Articulo1/ ArticuloP1. htm)*
*6 D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser, Electrical and Optical Polymer Systems, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1998.*
*7 H. Kuhn, J. Robillard, Nonlinear Optical Materials, CRC Press, Londres, 1992.*
*8 S. Hernández, M.F. Beristain, T. Ogawa, "Diacetylene–containing po- lymers XII. Synthesis and characteriza- tion of dye–containing poly (hexa-2,4-butadiynilenoxydibenzoates"; Designed Monomers and Polymers, 5 [1] (2002), 125-139.*
*9 B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dunina, M.E. Zhabotinskii, L.G. Kreneva, M.A. Samokhina, "Connection between charge transfer and laser se- cond harmonic generation", JEPT Lett., 12 (1970), 16.*
*10 H.S. Nalwa, S. Miyata, Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, CRC Press, Londres, 1997.*
*11 J. Zyss, Molecular Nonlinear Optics, Academic Press, Londres, 1994.*
*12 S.K. Yeshodha, Ch.K.S. Pillai, N. Tsutsumi, "Stable polymeric materials for nonlinear optics", Prog. Polym. Sci., 29 (2004), 45-74.*
*13 S. Hernández, T. Ogawa, T. Watana- be, S. Miyata, "Novel Diacetylene and Chromophore–Containing Polymers and their Second Order Nonlinear Op- tical Properties", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 374 (2002), 503-512.*
*14 S. Hernández, H. Miura, M.F. Beristain, T. Ogawa, T. Watanabe, S. Miyata, "Novel Diacetylene–Containing Poly- mers for Second Order NLO Applica- tions: Effect of Main Chain and Struc- ture Property Relationships", Macromol. Symp., 192 (2003), 123-133.*
*15 A.L. Pérez–Martínez, G. Gómez–Sosa, T. Ogawa, "The Orientation Stability and UV Irradiation of Poly(hexa- 2,4-diynilene-1,6-dioxy)benzoates and Cinnamates Containing Disperse Red 19", Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 42 (2005), 1561-1572.*
*ana.laura@correo.unam.mx*
*ogawa@servidor.unam.mx*

# Polimerización electroquímica

Juan Manuel Reyna González y Ernesto Rivera,
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

jmrg76@hotmail.com
riverage@iim.unam.mx

La síntesis electroquímica se está convirtiendo rápidamente en el método preferido para preparar polímeros conductores de electricidad. La simplicidad, la reproducibilidad de esta técnica y la ventaja de obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado, explican su creciente popularidad. La preparación de polímeros conductores por métodos electroquímicos se hace desde hace por lo menos 145 años, cuando Letheby produjo una forma de polianilina.[1] En una tentativa por encontrar una prueba sensible para la anilina que se formaba en los estómagos de pacientes envenenados con nitrobenceno, disolvió dos onzas de anilina en ácido sulfúrico diluido e insertó dos placas de platino como electrodos conectados a una celda Grove. Letheby observó inmediatamente el crecimiento de una capa gruesa de un material quebradizo azul-verde en el electrodo positivo; este material fue conocido más tarde como polianilina. En 1968, Dall'Olio produjo el pirrol negro conductor (σ = 8 $Scm^{-1}$) por medio de la oxidación electroquímica del pirrol en ácido sulfúrico acuoso.1 Años después, en 1979, Díaz[2] logró sintetizar películas de polipirrol con una alta conductividad (σ =100 S $cm^{-1}$). Los polímeros que tienen una alta conductividad eléctrica, similar a la de un metal, son el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno y la polianilina; pero también hay polímeros semiconductores, como el poli(N-vinilcarbazol), que tienen aplicaciones muy interesantes.

## Polimerización electroquímica

El proceso de polimerización electroquímica normalmente se lleva a cabo en un sistema electroquímico típico (figura 1), que consiste de una celda de electrólisis con tres electrodos, electrolito soporte, monómero y disolvente. El mecanismo de la electropolimerización puede ser catiónico, aniónico o por radicales libres, todo depende del electrodo de trabajo seleccionado y del



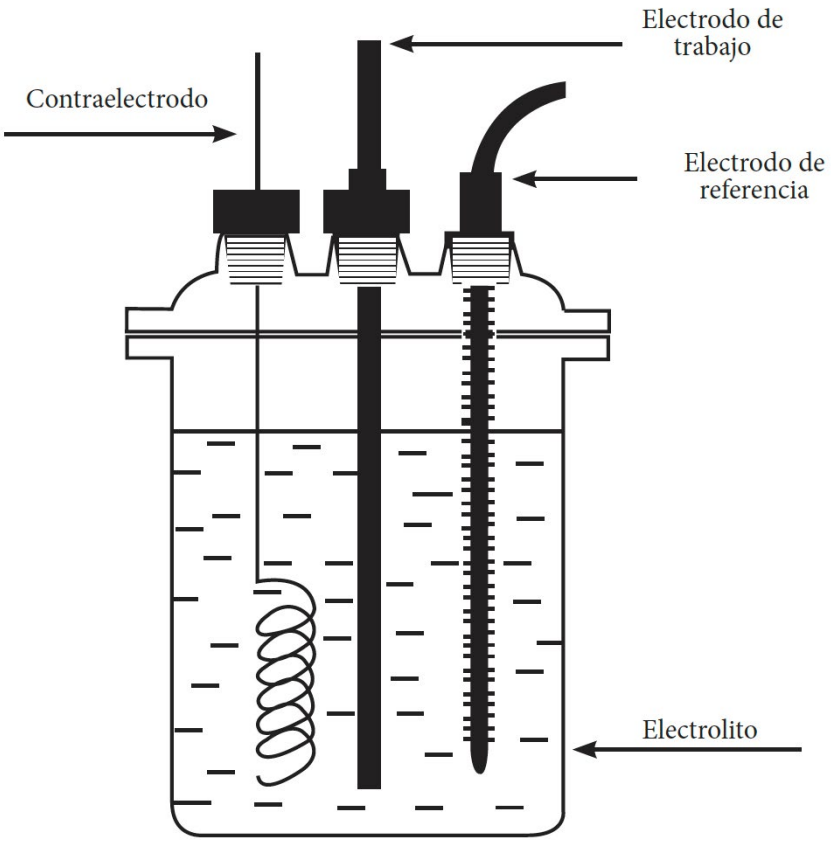



Figura 1. Dispositivo electroquímico típico.

sistema de reacción. La polimerización puede iniciarse en el propio monómero, si es activo electroquímicamente o mediante iniciadores adicionados. Durante la reacción, las especies activas electroquímicamente sufren una reacción heterogénea en la superficie del electrodo y pueden donar uno o más electrones (bajo condiciones anódicas), u obtener electrones del electrodo (condiciones catódicas). Los centros activos reaccionan con las moléculas del monómero cerca de la superficie y se propagan como en un proceso normal de polimerización.



*Un mecanismo de la polimerización electroquímica ocurre cuando el polímero transfiere electrones*

El polímero obtenido puede depositarse en la superficie del electrodo, precipitar si no es soluble en la solución o disolverse si es soluble en ella.[3] El proceso de transferencia de cadena y la terminación pueden ser semejantes a los pasos correspondientes en las polimerizaciones químicas, pero pueden aparecer nuevos procesos que involucren reacciones en los electrodos. Un mecanismo específico de terminación de la polimerización electroquímica ocurre cuando la cadena activa del polímero transfiere electrones a o desde el electrodo.[4]

La característica más sobresaliente de la polimerización electroquímica es que tanto la polimerización como el dopaje con el electrolito soporte y el procesamiento se realizan simultáneamente, mientras que, en los métodos convencionales, primero se lleva a cabo la síntesis del polímero, seguida por el dopaje y el procesamiento.[5] Otras ventajas de este tipo de polimerización es que las reacciones se realizan a temperatura ambiente, es posible producir películas homogéneas sobre la superficie del electrodo y el espesor de la película se puede controlar al variar la corriente o el potencial con el tiempo.[1]

También el sistema de electrólisis puede combinarse con técnicas espectroscópicas o electroanalíticas para explicar la rapidez y el mecanismo de reacción.

Tanto las condiciones de la electropolimerización como el régimen de electrodeposición,[6] el potencial de deposición,[7] la naturaleza del electrolito soporte[8,9] y el contenido de humedad del disolvente[10,11] afectan las propiedades de los polímeros conductores. La presencia de aniones y cationes en el electrolito puede influir en la terminación de la cadena del polímero, para determinar de esta manera las características fisicoquímicas del producto.[12] El crecimiento de la película depende de la naturaleza del anión del electrolito soporte, cuanto más pequeño sea el anión ($ClO_4^-$< $BF_4^-$< $PF_6^-$< $AsF_6^-$< $SbF_6^-$)[13] que se aso cia con la forma oxidada del polímero, más rápido es el crecimiento.

## Selección de disolvente, electrolito soporte y electrodos

El medio electrolítico, que se compone de la pareja disolventeelectrolito, también influye en la naturaleza de los procesos electroquímicos. Las propiedades químicas de este medio electrolítico afectan el mecanismo de reacción electroquímico de la misma manera en que los disolventes afectan una reacción química. En general, la pareja disolvente-electrolito debe ser electro-inerte dentro del intervalo de potencial seleccionado, disolver el monómero en cuestión,

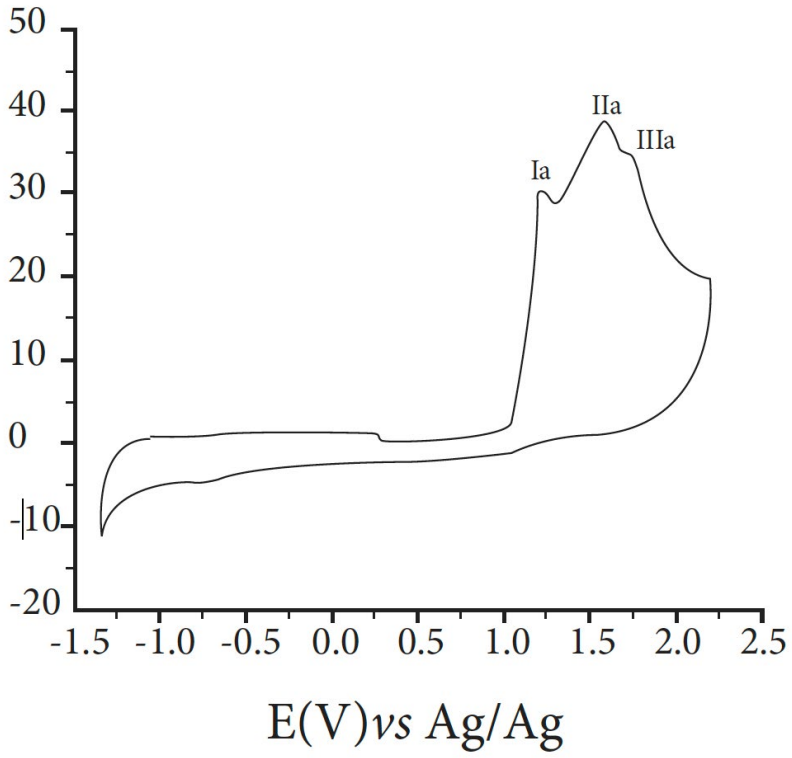



Figura 2. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de NaClO4 0.1 M en CH3CN. *v* = 50 mV/s.

tener un alto grado de conductividad y ser de baja viscosidad. Las principales consideraciones que deben tomarse en cuenta con respecto al electrolito soporte son: solubilidad, grado de disociación, movilidad, potencial de descarga, actividad prótica y formación de pares iónicos.[4]

Debido a que en la polimerización electroquímica se producen radicales intermediarios que normalmente son especies muy reactivas, los disolventes apróticos, como el acetonitrilo y el benzonitrilo, que son nucleófilos pobres, se emplean con fre cuencia. Los disolventes apróticos nucleofílicos, como la dimetilformamida o los alcoholes, sólo se pueden usar si se adicionan ácidos próticos para disminuir la nucleofilidad del electrolito resultante. Las sales que pueden usarse para efectuar la polimerización electroquímica y que se encargan de proveer la conductividad a la solución electrolítica y permiten la incorporación del anión en la matriz son las sales de amonio cuaternarias del tipo $R_4N^+X^-$(donde R= alquilo o arilo y X== $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $ClO_4^-$, $BF_4^-$ o $PF_6^-$), o las sales metálicas del tipo $M^+X^-$ (M= $Li^+$, $Na^+$ y X= BF -, $ClO_4^-$, $PF_6^-$, $AsF_6^-$, $CH_6C_3H$-$_4SO_3$).[5]

Los electrodos se deben seleccionar cuidadosamente para que no se oxiden durante el proceso de oxidación electroquí mica. Algunos metales como el hierro, el aluminio, el indio y la plata son materiales que no deben emplearse como ánodos en la polimerización del polipirrol y el politiofeno, ya que pueden oxidarse antes de que se produzca la polimerización. Los metales que se han utilizado con mucho éxito como ánodos son cromo, oro, níquel, paladio, platino y titanio.[2] El platino y el oro casi siempre se prefieren para las oxidaciones anódicas; también se emplean como ánodos el carbón y el grafito. En general, el electrodo que se selecciona para una electrólisis en particular debe por lo menos reunir los siguientes requisitos: ser un buen conductor, electroinerte y, si es posible, su superficie debe ser un catalizador efectivo para la reacción.[4] Para que un electrodo de referencia, como el electrodo estándar de calomel saturado, ECS, funcione adecuadamente,

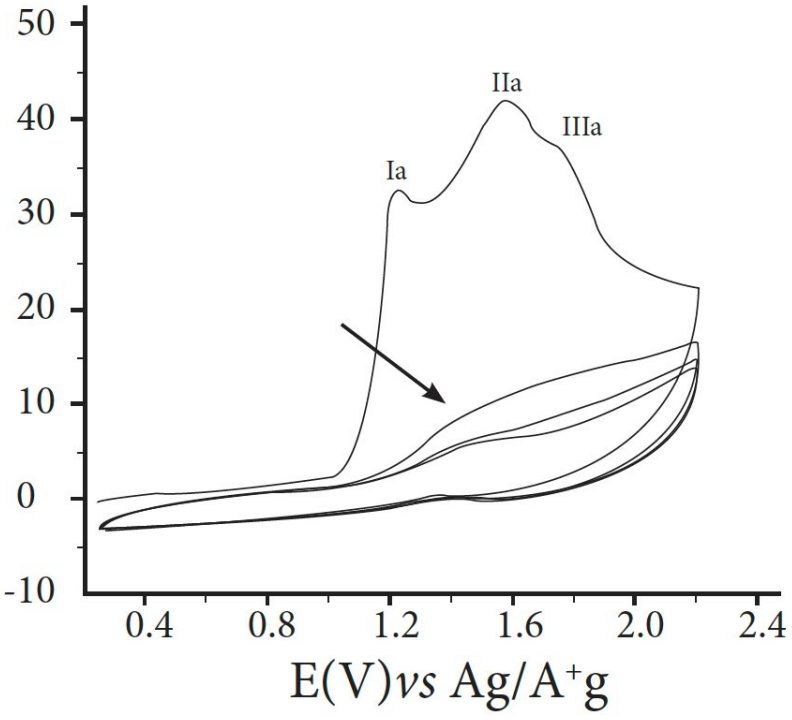



Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de $NaClO_4$ 0.1 M en $CH_3CN$. 4 ciclos. *v*=50 mV/s. $E_\lambda$=2.2 V.



debe mantenerse estable con respecto al tiempo y la temperatura y su potencial no debe experimentar ningún cambio durante una medición. El electrodo de calomel saturado se emplea en sistemas acuosos, mientras que las sales de $Ag/Ag^+$ se utilizan como electrodos de referencia en disolventes apróticos.[14]

## Voltamperometría cíclica

La síntesis electroquímica de pirrol,[15] tiofeno,[16] anilina,[17] Nvinilcarbazol[18] y sus derivados[19] se ha reportado extensamente en la literatura. Uno de los factores más importantes en una electrosíntesis es el comportamiento redox del monómero, por lo tanto, es necesario estudiarlo en el sistema seleccionado antes de hacer la electropolimerización. Aunque hay muchas técnicas electroanalíticas que pueden emplearse para este propósito, la voltamperometría es más conveniente por su selectividad. La voltamperometría cíclica (VC) es quizás la técnica electroanalítica más efectiva y versátil disponible para estos estudios. Un sistema VC típico está compuesto de un potenciostato con un generador de función, un procesador X-Y y una celda VC. Una celda VC está compuesta de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y un electrodo de referencia.

La electrólisis directa de una solución de N-vinilcarbazol (NVC) en $CH_3CN$, utilizando $NaClO_4$ como electrolito soporte y electrodos de trabajo y contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia $Ag/Ag^+$, resulta en un recubrimiento en la superficie del electrodo de trabajo con un polímero electroconductor de color verde oscuro. En la figura 2 se muestra el voltamperograma cíclico del NVC. El ciclo se inicia en el potencial de corriente nula (E=0.25 V) y continúa el barrido con una rapidez de 50 mV/s hacia potenciales más positivos hasta llegar a un valor de potencial de inversión $E_{\lambda 1}$=2.2 V. En el barrido directo se aprecian tres picos de oxidación; el primero, Ia, se encuentra en un potencial de 1.225 V y se debe a la oxidación del grupo carbazol al dicatión 3-3'-dicarbazil, y los dos últimos IIa (1.58 V) y IIIa (1.74 V) se asocian con la activación

del grupo vinilo. Cuando se invierte la dirección de barrido en 2.2 V y se continúa hacia potenciales más negativos hasta llegar a −1.35 V, no se aprecia ningún pico de reducción. La ausencia de estos picos indica que la reacción es irreversible.

## Influencia del potencial de depósito

En la figura 3 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización del N-vinilcarbazol. Como se puede apreciar, cuando se realizan los barridos hacia potenciales positivos desde 0.25 V hasta 2.2 V, la corriente tiende a disminuir a partir del segundo ciclo, este hecho y la ausencia de picos de reducción y oxidación de oligómeros indican que se inhibe la formación de películas conductoras. La formación de un depósito no conductor, favorecido por la activación electroquímica del grupo vinilo, trae consigo la pasivación del electrodo.

Cuando se invierte la dirección del barrido de potencial antes del tercer pico ($E_\lambda$1=1.69 V), tampoco se deposita el polímero electroconductor, como lo muestra la figura 4; sin embargo, en el segundo ciclo puede apreciarse una corriente de oxidación a partir de 0.8 V, esta señal puede deberse a la oxidación del oligómero formado en el primer barrido, pues es más fácil oxidar una macromolécula con electrones deslocalizados que una molécula de monómero. En los siguientes ciclos la corriente disminuye y el electrodo se pasiva, pero se puede ver que hay un notable incremento en la corriente de los ciclos sucesivos (2-4) con respecto de los ciclos mostrados en la figura 3.

A medida que el potencial de inversión se acerca al potencial del primer pico, Ia, se obtienen mejores resultados en términos del crecimiento del polímero al aumentar la corriente con cada ciclo. Cuando el potencial de polimerización está más cercano al primer valle que al pico de activación del carbazol, las películas que se depositan son de color amarillo y el electrodo se pasiva después de algunos ciclos. Por el contrario, cuando el potencial de deposición se encuentra muy cerca del pico de activación del carbazol, el polímero que se forma es de color verde oscuro. La figura 5 muestra los primeros 50 ciclos de la po-



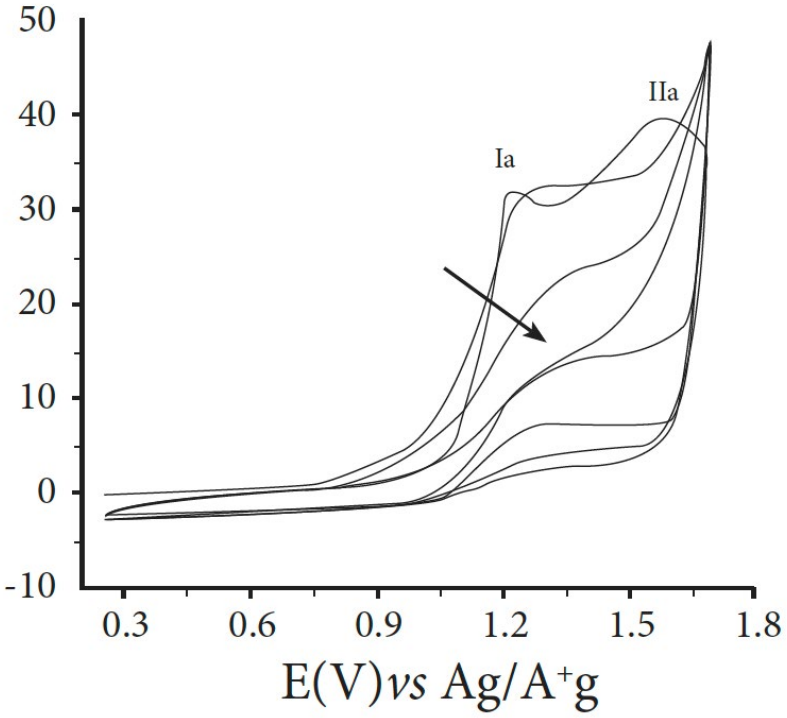



Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de $NaClO_4$ 0.1 M en $CH_3CN$. 4 ciclos. *v*=50 mV/s. $E_\lambda$=1.69 V.

limerización electroquímica del NVC cuando el potencial de inversión se fija en 1.22 V. En esta figura se observan claramente dos picos, uno de reducción, Ic, y otro de oxidación, I'a. El pico Ic corresponde a la reducción del dímero 9,9'-divinil-33'-dicarbazil cuando se lleva a cabo el barrido inverso en el primer ciclo, y el pico I'a corresponde a su subsiguiente oxidación en el segundo ciclo. En los ciclos posteriores, estos picos corresponden a la reducción y oxidación de la película conductora que se está depositando sobre el electrodo de trabajo, con la incorporación del anión dopante. El incremento continuo de la corriente que presenta este polímero puede asociarse con un alto grado de conjugación en la cadena principal, ya que esto permite una mayor incorporación de iones dopantes. Estos cambios en la estructura del polímero probablemente originan el color verde oscuro que presenta.



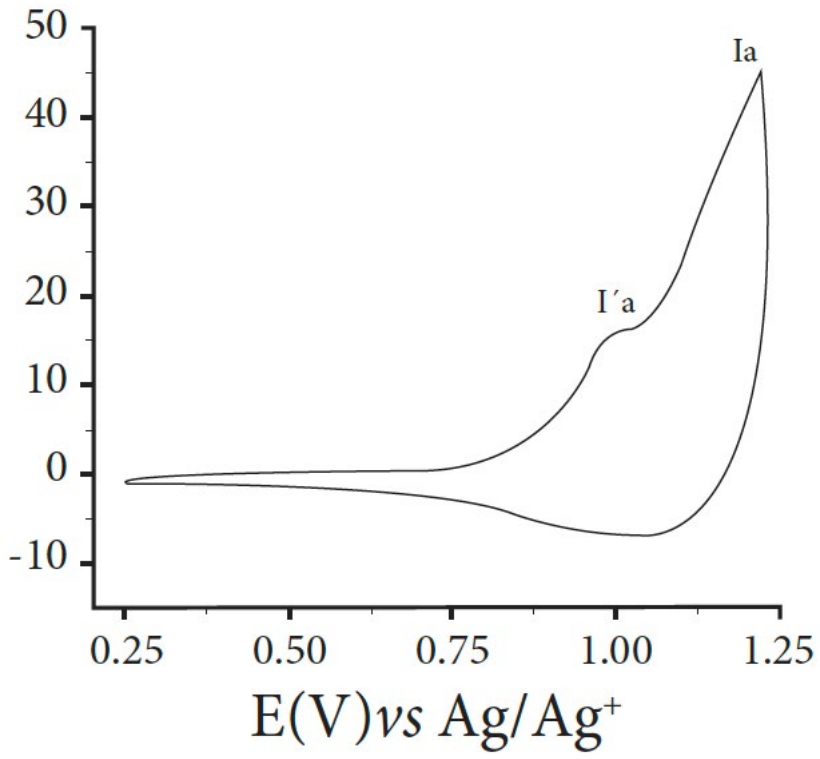



Figura 5. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de $NaClO_4$ 0.1 M en $CH_3CN$. 50 ciclos. *v*=50 mV/s. $E_\lambda$ =1.22 V.

## Influencia de la rapidez de barrido

En las figuras 6 y 7 se muestra cómo se modifican los voltamperogramas de la electropolimerización del N-vinilcarbazol cuando se incrementa la rapidez de barrido. Las películas de polímero que se depositan sobre el electrodo de trabajo cambian de un color verde oscuro, cuando se lleva a cabo el depósito a rapideces menores a 100 mV/s (figura 6), a un color amarillo cuando se emplean rapideces cercanas a 1000 mV/s (figura 7). Altas rapideces de barrido generan una capa de difusión muy pequeña porque ésta no tiene el tiempo suficiente para relajarse a sus estado de equilibrio, lo que provoca que las cadenas del polímero en crecimiento sean muy cortas. Estos resultados en el cambio de color de las películas conductoras son muy similares a los obtenidos en el estudio de la influencia del potencial de deposición de la polimerización. Los polímeros que tienen un bajo grado de conjugación presentan un color amarillo, mientras que los que tienen un alto grado de conjugación son de color verde oscuro.

La forma de los voltamperogramas de los polímeros obtenidos también cambia con la rapidez de barrido. En el voltampero-

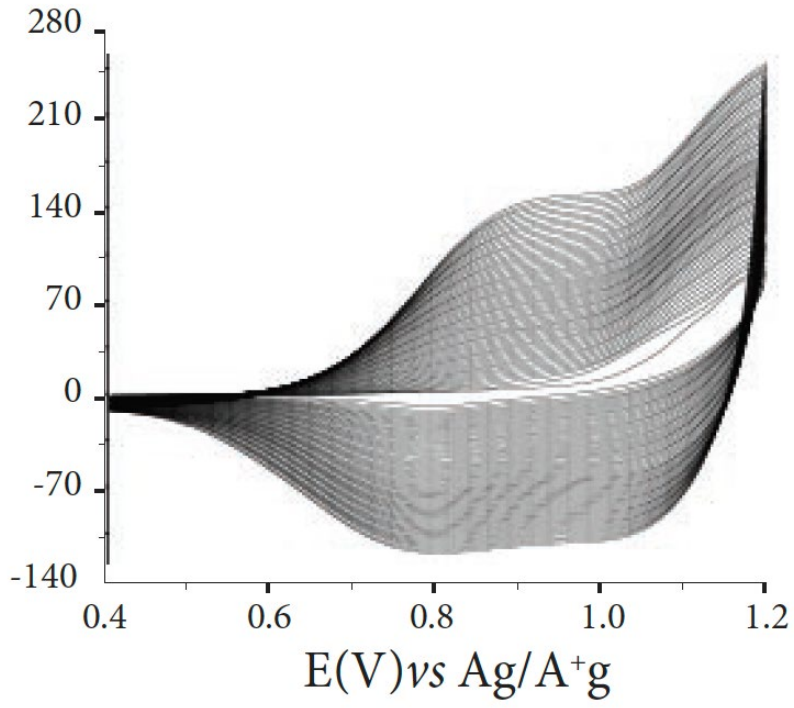



Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 5 mM en un medio de $NaClO_4$ 0.1 M en $CH_3CN$. 50 ciclos. *v*=50 mV/s. $E_\lambda$ =1.196 V.

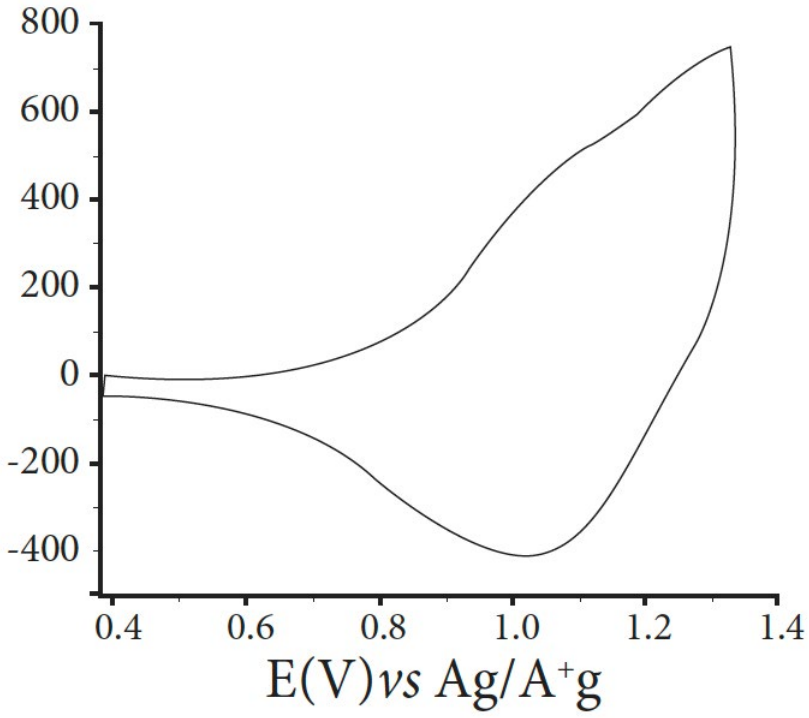



Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 5 mM en un medio de $NaClO_4$ 0.1 M en $CH_3CN$. 50 ciclos. $_v$=1200 mV/s. $E_\lambda$ =1.334 V.

grama a 50 mV/s (figura 6) se aprecian dos picos de reducción en 1.05 y 0.78 V y un pico de oxidación en 0.9 V. Por el contrario, en el voltamperograma a alta rapidez de barrido (figura 7) sólo se aprecia un pico de reducción en 1.05 V y el pico de oxidación no está bien definido. En estas figuras se aprecia que en el barrido hacia potenciales más positivos es más fácil oxidar el polímero que el monómero, y en el barrido hacia potenciales más negativos es más fácil llevar a cabo la reducción del monómero que la del polímero, por lo que a medida que es más larga la cadena del polímero es más difícil de reducir. Este hecho sugiere que a altas rapideces de barrido se obtiene un material con cadenas más cortas y, por lo tanto, menos conjugadas.

***La forma de los voltamperogramas de los polímeros cambia con la rapídez de barrido. A altas rapideces se obtiene un material en cadenas más cortas***

## Influencia del material del electrodo

En la figura 8 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización del 9-etilcarbazol. El

primer ciclo se inicia en 0.4 V y se hace un barrido hacia potenciales más positivos, hasta el potencial de inversión de 1.5 V. En el barrido di recto aparece el pico de oxidación del monómero, Ia, en un potencial de 1.11 V. Los picos en 0.795 V, Ic (barrido hacia potenciales negativos) y 0.86 V, IIa, corresponden a la reducción y oxidación, respectivamente, del dicatión 9,9'-dietil-3,3'-dicarbazil. En esta figura también se aprecia que los siguientes ciclos pasan por el mismo lugar, es decir, la corriente eléctrica no aumenta pero tampoco disminuye. El hecho de que no haya un incremento en la corriente indica que los oligómeros que se forman no se depositan sobre el electrodo. Al no haber un depósito de un material conductor se esperaría una disminución en la corriente porque la zona de agotamiento crece y el monómero se va consumiendo, pero este comportamiento no se ve reflejado en el voltamperograma. Una posible explicación sería que los oligómeros sean solubles en el medio y se difundan hacia el seno de la solución, lo que implicaría la llegada de nuevas moléculas de monómero para oxidarse y formar más oligómeros. Cuando se polimeriza una mayor concentración de etilcarbazol, el electrodo de trabajo se cubre de un material de color verde oscuro, pero cuando se retira el electrodo de la celda, éste sale limpio y el polímero se queda en solución; esto significa que el polímero crece en la región cercana al electrodo, pero no se deposita sobre él. El poli(9-etilcarbazol) sólo se deposita sobre un electrodo de oro.

## Conclusiones

La síntesis electroquímica permite obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado. Además, como no se añaden iniciadores y catalizadores al sistema de reacción, el material obtenido no necesita pasar por un proceso de purificación. Una de las desventajas que puede presentar este tipo de polimerización es el potencial de oxidación o reducción del disolvente, ya que una ventana estrecha de potencial limita la cantidad de monómeros que se polimerizan, sin embargo, este problema se ha solucionado con el uso de los líquidos iónicos. Para que las condiciones de polimerización sean las óptimas para un monómero en particular se debe hacer un buen estudio voltamperométrico.

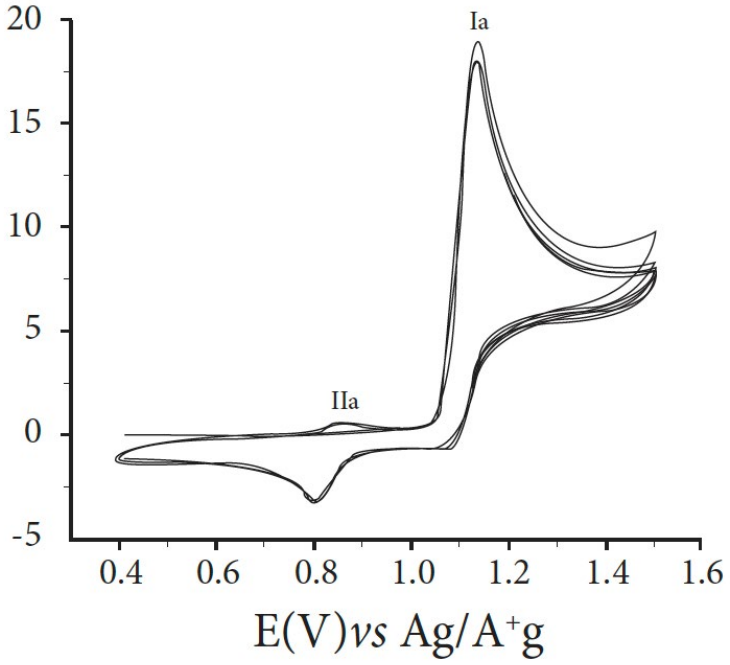



Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de 9-etilcarbazol 1 mM en un medio de $NaClO_4$ 0.1 M en $CH_3CN$. 4 ciclos. *v*=100 mV/s. $E_\lambda 1$=1.5 V. $E_\lambda 2$=0.4 V

# Bibliografía


*1 R.G. Linford, Electrochemical Science and Technology of Polymers, vol. 2, Elsevier Applied Science, Nueva York, 1990.*
*2 A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, Chem. Soc., Chem. Commun., 635 (1979).*
*3 X. Zhang, J. Bell, M. Narkis, J. Appl. Polym. Sci., 62 (1996), 1303.*
*4A. Önal, Polymeric Materials Encyclopedia, J. Salamone (ed.), Vol. 2, CRC Press, Nueva York, 1996, pp. 1982-1991.*
*5 K. Guranathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, Materials Chemistry and Physics, 61 (1999), 173.*
*6 M. Skompska, L. Peter, J. Electroanal. Chem., 383 (1995), 43.*
*7 M. Skompska, A. Hillman, J. Electroanal. Chem., 433 (1997), 127.*
*8 S. Bhadani, J. Applied Polym. Sciene, 42 (1991), 1271.*
*9 S. Balaei, J.J. Aarón, A. Desbene-Monvernay, P. Lacaze, Synthetic Metals, 53 (1), (1992), 95.*
*10 M. Skompska, L. Peter, J. Electroanal. Chem., 398 (1995), 57.*
*11 M. Skompska, A. Kudelski, J. Electroanal. Chem., 403 (1996), 125.*
*12 S. Vico, V. Carlier, C. Buess-Herman, J. Electroanal. Chem., 475 (1999), 1.*
*13 A. Desbene-Monvernay, J. Dubois, P. Lacaze, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 370 (1985).*
*14 H. Vassos, Electroquímica Analítica, Limusa, México, 1987.*
*15 S. Geetha, D.C. Trivedi, Materials Chemistry and Physics, 88 (2004),388.*
*16 S. Geetha, D.C. Trivedi, Synthetic Metals, 155 (2005), 232.*
*17 S. Tirkeş, A. Cihaner, A. Önal, Polym. Int, 56 (2007), 1040.*
*18 J.M. Reyna-González, M. Aguilar-Martínez, J.A. BautistaMartínez, E. Rivera, I. González, P. Roquero, Polymer, 47 (2006), 6664.*
*19 S. Hossein, A. Entezami, Polym. Adv. Technol, 12 (2001), 524.*

Josel. Collage.

# Superconductividad y magnetismo

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

fmleal@unam.mx

## 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 ($2\Delta$) en la densidad de estados electrónicos.

Estas y otras características de los superconductores fueron explicadas por Bardeen, Cooper y Schrieffer en su teoría microscópica propuesta en 1957. Esta teoría, llamada BCS, describe principalmente el comportamiento de los elementos y aleaciones (sobre todo binarias) superconductoras. Sis-



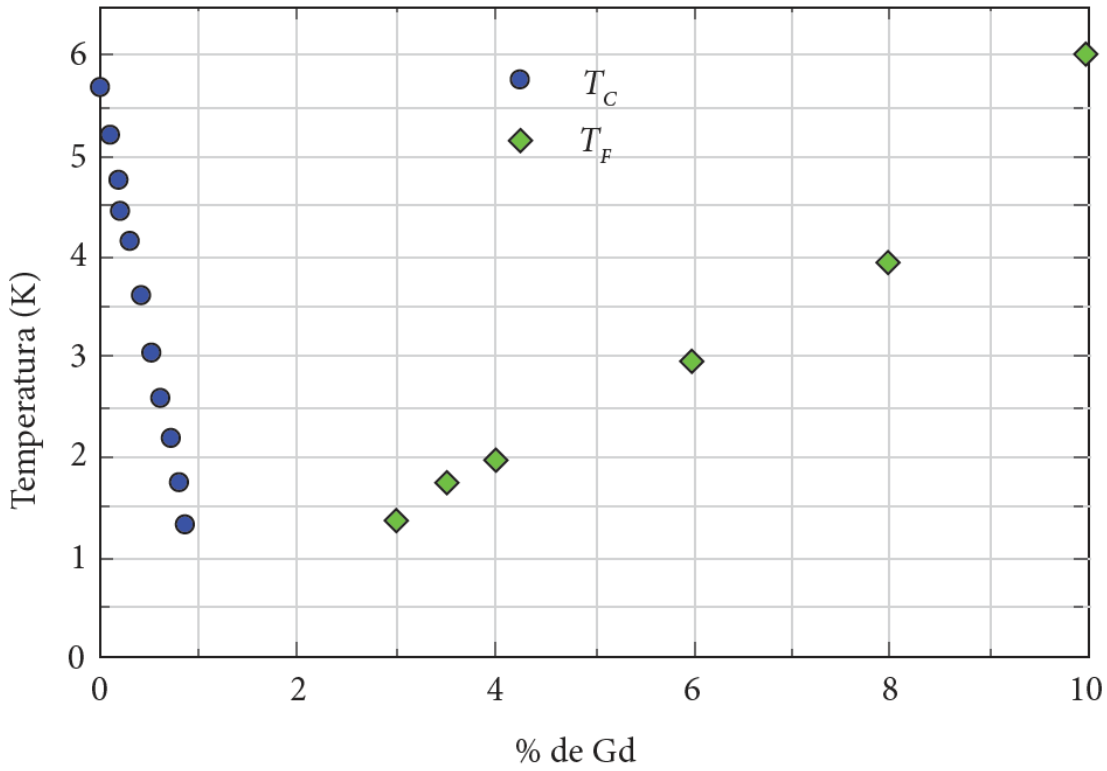



Figura 1. Dependencia de la temperatura crítica superconductora ($T_C$) y de la temperatura de ordenamiento ferromagnético ($T_F$) que ocurre en el lantano como función del porcentaje de gadolinio.

temas 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 $S_C$ 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 TC del lantano decrece con el aumento de Gd. Para 3% de Gd la muestra presenta un comportamiento ferromagnético, 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 espéci-

men. 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 4*f* y 5*f* 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 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 $RMo_6X_8$ (X=Se, S) y $RRh_4B_4$ (R representa los elementos de las tierras raras) son compuestos que

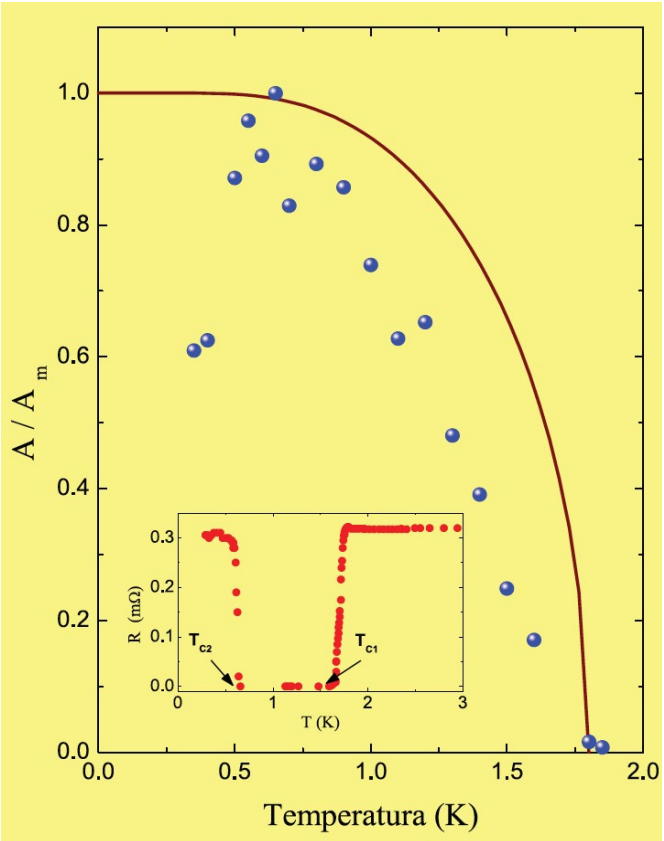



Figura 2. Variación del área bajo las curvas dV/dI(V) en función de la temperatura. La curva continua es el comportamiento de la brecha superconductora en función de la temperatura según la teoría BCS. La gráfica interior muestra la dependencia de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

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 ferromagnetico (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 ($T_F$). 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 comportamiento 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.

## *Los superconductores cerámicos presentan un comportamiento físico muy variado que depende del "dopado"*

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,



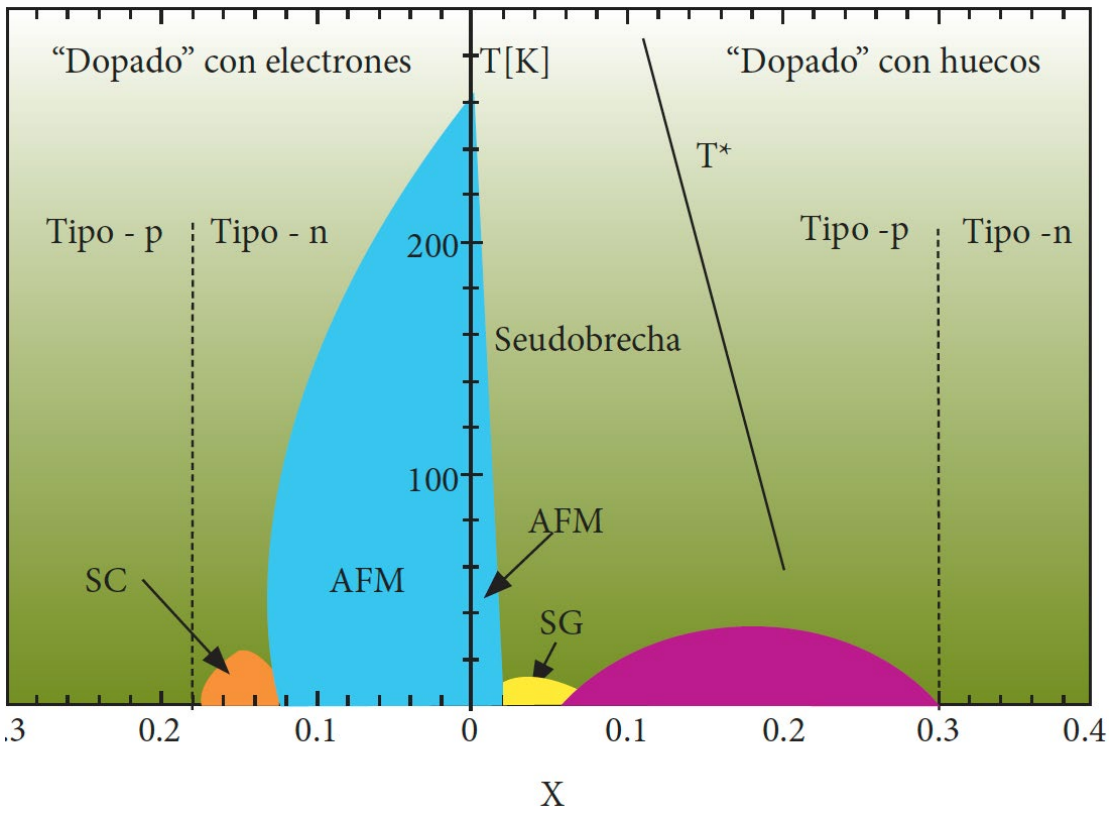



Figura 3. Diagrama de fase T-x de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$-y (izquierda) y de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (derecha), en el primero los portadores de carga son electrones, mientras que en el segundo son huecos. Es notable la simetría del diagrama en el sentido de que en ambos compuestos se tiene una región antiferromagnética y una región superconductora.

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; $Nd_2^-Ce_xCuO_{4-y}$, un superconductor cuyos portadores de carga son electrones y el $La_2^-xSr_xCuO_4$, 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 superconductora 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 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 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, 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 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 $RuSr_2GdCu_2O_8$ es de interés, ya que este SC presenta orden magnético y superconductividad. El $RuSr_2GdCu_2O_8$ tiene una transición de tipo FM a temperaturas entre 133-136 K y una $T_C$ entre 15-40 K. En este caso se considera 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 $RM_2B_2C$, 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 4*f* 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 $ErNi_2B_2C$, 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 $HoNi_2B_2C$ 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



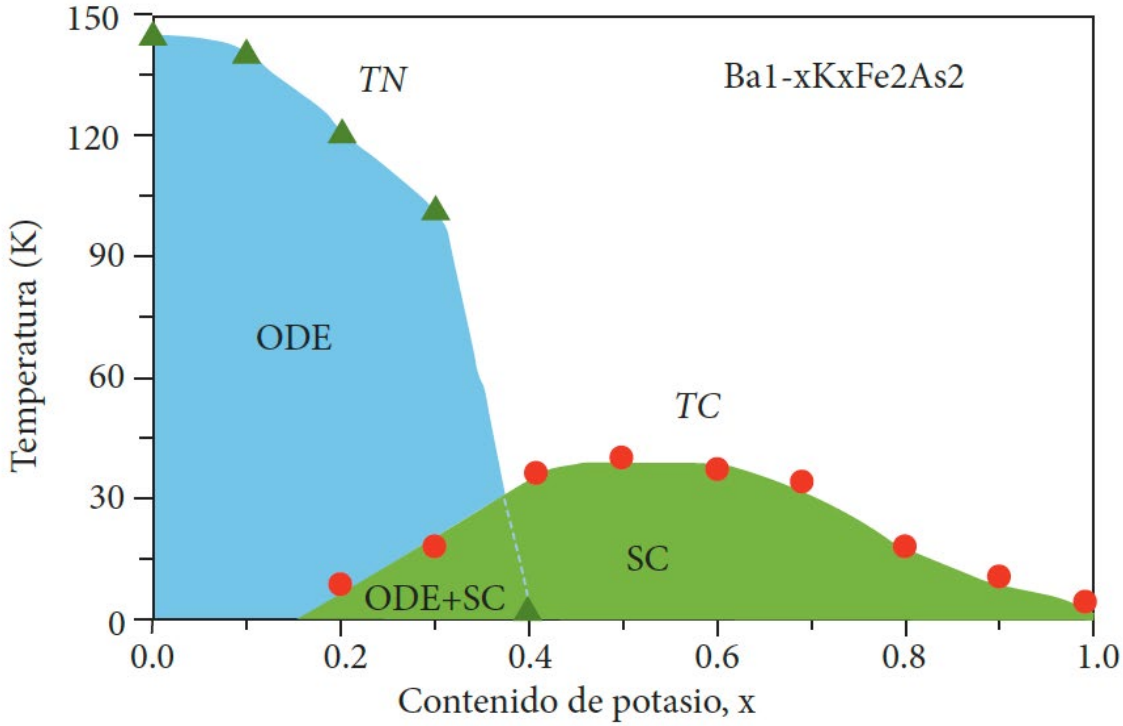



Figura 4. Diagrama de fases temperatura–contenido de potasio en el $Ba_{1-x}KxFe_2As_2$. El contenido de potasio determina el comportamiento tanto magnético como superconductor. Nótese la región de coexistencia de la superconductividad y la ODE.

fermiones pesados, juegan un dente en el comportamiento magnético y SC. El compuesto $YbNi_2B_2C$ se considera un fermión pesado, ya que el coeficiente del término lineal en el calor específico es de 530 mJ $mole^{-1}$ $K^{-2}$, 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

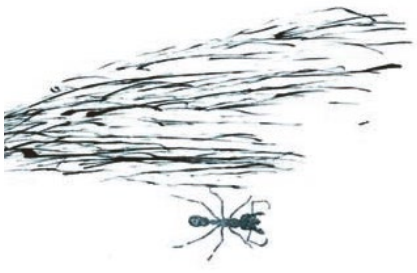
Recientemente se descubrió el compuesto La[O1-xFx] FeAs con una $T_C$ = 26 K. Aunque resulta sorprendente la presencia de un elemento ferromagnético como el Fe en un compuesto SC, existe el antecedente de que el Fe sometido a presiones entre 15 y 30 GPa presenta superconductividad con una $T_C$ cercana 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 $Ba_{1-x}KxFe_2As_2$. 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.

# Bibliografía

*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. nocuprates", 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.*



Carlos Vidal. Serie Aviso de ocasión (detalle). N° 11 MA

# Grafeno: un material con potencial para la tecnología electrónica del futuro

Claudia Bautista Flores,* José Luis Benítez Benítez y Doroteo Mendoza López, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

claudiabautistaf@gmail.com

## Aspectos generales

El carbono es uno de los principales elementos que conforman la vida. En la naturaleza se puede encontrar en dos formas alotrópicas: diamante y grafito, estas formas tienen propiedades muy diferentes a pesar de estar formadas exclusivamente por carbono. Lo que constituye la diferencia es la forma en la que están ordenados los átomos en cada representación. En 1985 se encontró otra forma peculiar del carbono, los fullerenos, que son moléculas esféricas formadas por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono. En 1991, S. Iijima descubrió otra forma del carbono, los nanotubos, que son monocapas o multicapas de grafito enrolladas, de tal manera que forman un tubo. Otra nueva forma es el grafeno, que es un arreglo hexagonal bidimensional o red de panal de átomos de carbono, es decir una sola capa de grafito con 0.34 nm de grosor, material del cual hablaremos en este artículo (figura 1).

Se creía que el grafeno, por ser un material bidimensional, no podría existir aislado del grafito en bulto, pero el interés en el material es grande. En 1947 P.R. Wallace realizó un estudio teórico sobre la estructura de bandas del grafeno. Por otra parte, para sintetizarlo se intentó la exfoliación química, que consiste en insertar moléculas que sirven como cuñas entre los planos de grafito para tratar de separarlo en capas muy delgadas (intercalación). Se frotaron obleas de grafito contra otras superficies, con lo que se obtuvieron películas de hasta cien planos atómicos. Hasta que Konstantin Sergeevich Novoselov y Andre Konstantin Geim se dieron cuenta, en 2004, de que usando cinta adhesiva para exfoliar pequeñas hojuelas de grafito se separaban tan fácilmente las delgadas capas de grafeno, que posteriormente, al ser colocadas en el sustrato adecuado, en su caso una capa de óxido de silicio sobre silicio, era posible observar tanto monocapas como multicapas de grafeno (MdG) en un microscopio óptico.[2] Esta sencilla técnica es hoy conocida como exfoliación mecánica de grafito. Por este



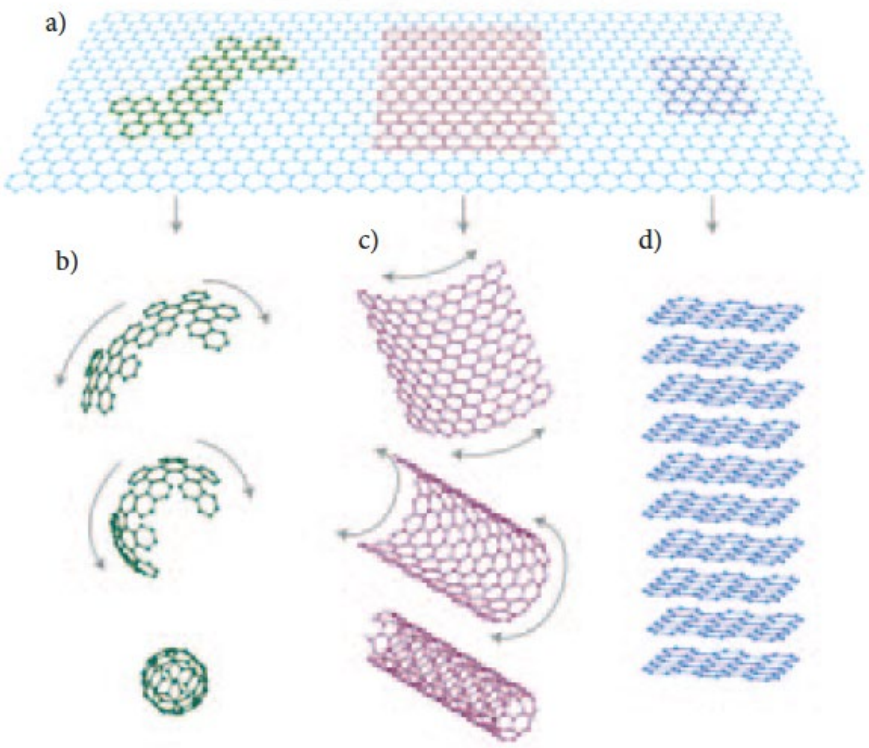



Figura 1. a) Grafeno, b) fullereno, c) nanotubos, d) grafito.1

hallazgo y por la investigación posterior que el grupo ha realizado sobre el grafeno, Novoselov y Geim fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010.

Este material, hasta el momento el más delgado conocido en la naturaleza, tiene propiedades asombrosas. El grafeno es un semimetal, pues las bandas de conducción y valencia se tocan en un solo punto y el nivel de Fermi pasa justo por este punto; esto es, el grafeno no tiene una banda prohibida (figura 2),[3] y esto permite que los electrones en el material puedan pasar sin ningún problema de la banda de valencia a la banda de conducción. Posee una conductividad mínima[4] de:

$$\frac{4e^2}{h} \approx 1.5\ x\ 10^{-4}\ \Omega^{-1}$$

Otro aspecto muy importante del grafeno es que, en la vecindad de los puntos de Dirac, los portadores de carga se propagan con una masa efectiva igual a cero, el movimiento de estas cuasipartículas está descrito por una ecuación tipo Dirac[3] y la velocidad de Fermi asociada[5] es de:

$$v_F = 1 x \frac{10^6 m}{s}$$

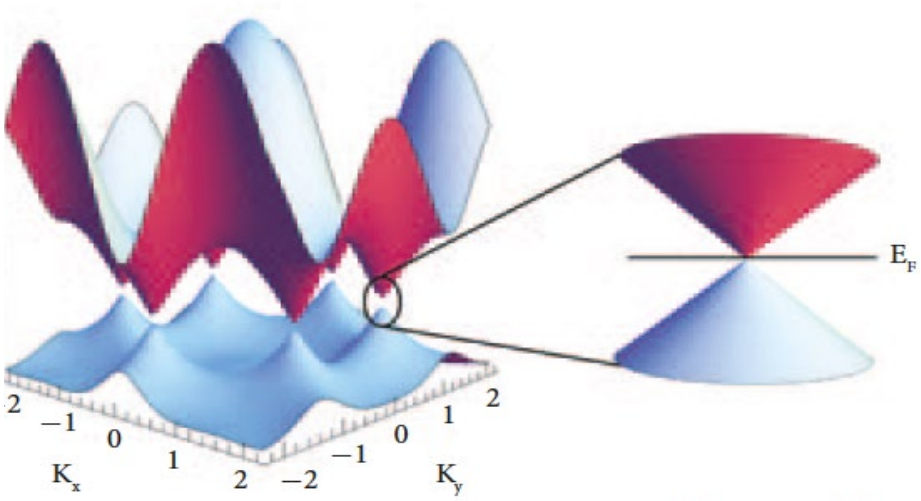



Figura 2. Estructura de bandas del grafeno, donde E (k) es la energía como función del vector de onda $k = (k_x , k_y)$ . En el acercamiento se aprecian los puntos de Dirac: las bandas de valencia y conducción se tocan en esos puntos y coinciden con la energía de Fermi $E_F$ .

La movilidad de los portadores de carga es de 15 000 $cm^2/Vs$ a 300 K y 60 000 $cm^2/Vs$ a 4 K, para muestras soportadas en sustratos, y de 200 000 cm2/Vs para muestras suspendidas a temperatura ambiente. La movilidad es menor para muestras soportadas por sustratos debido a la interacción entre ambos, lo cual afecta la dinámica de los portadores en el grafeno. En comparación, el silicio y el arseniuro de galio tienen movilidades de 1500 $cm^2/Vs$ y 8500 $cm^2/Vs$ respectivamente. La conductividad térmica para el grafeno también es muy alta, de aproximadamente 5000 $Wm^{-1}K^{-1}$ a temperatura ambiente. Puede soportar densidades de corriente seis órdenes de magnitud más que el cobre. La alta conductividad eléctrica se debe a los grandes valores de la movilidad eléctrica y su excelente conductividad térmica, a que los enlaces entre los átomos de carbono son muy fuertes, de tipo covalente y a las altas velocidades fonónicas. Los electrones viajan distancias submicrométricas sin dispersarse sobre la red de grafeno; además, en las muestras obtenidas por exfoliación de grafito no se encuentran defectos cristalinos. El grafeno puede absorber varios átomos y moléculas como $NO_2$, $NH_3$, K, OH. Al combinar grafeno puro con F y H se forma fluorografeno (también denominado teflón bidi mensional)[6] y grafano[7]

respectivamente. Las propiedades de estos nuevos materiales son, por supuesto, diferentes de las del grafeno puro.

Aun a temperatura ambiente se han podido observar fenómenos como el efecto Hall cuántico fraccional.[8] Por otra parte, en el único material en el que se ha observado tunelaje de Klein es, ni más ni menos, que en el grafeno,[9] esto es, al comportarse los electrones en el grafeno como partículas relativistas, podrían atravesar barreras de potencial muy anchas y altas con una probabilidad igual a uno.

El grafeno sólo absorbe 2.3 % de la luz incidente mientras que el restante 97.7% se transmite,4 este comportamiento es aceptable para longitudes de onda desde 550 nm aproximadamente hasta el infrarrojo e incidencia normal. Esta es una característica útil cuando se requiere alta transparencia en la región visible y baja resistividad eléctrica.

Con estas propiedades, el grafeno tiene muchas aplicaciones potenciales, las principales son en el campo de la electrónica, como en los transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés). El grafeno puede extender el intervalo operacional de los transistores de alta movilidad electrónica (HEMT) hasta las frecuencias de terahertz debido fundamentalmente a su alta movilidad eléctrica, más grande que la del GaAs.

### *El grafeno es el único material donde se ha observado tunelaje de Klein*

Ya se han creado dispositivos con base de grafeno como transistores en IBM, con velocidades de 100 GHz [10] y 155 GHz,[11] los cuales casi no producen calor. También han creado un mezclador de frecuencias de banda ancha —que es un elemento fundamental para los televisores, celulares y radios—, que opera a 10 GHz entre 300 y 400 K.[12] Podría también usarse el grafeno en baterías,[13] microprocesadores, antenas,[14] pantallas táctiles, diodos y láseres, paneles solares,[15] fotodetectores,[16] cámaras nocturnas, sensores,[17] capas anticorrosivas,[18] supercapacitores, circuitos integrados de computadora, transformadores de luz y componentes para microscopios electrónicos de transmisión,[19] entre otros. Debido a las propiedades electrónicas, térmicas y a su geometría, el grafeno resulta un material idóneo para aplicarlo en dispositivos termoacústicos.

Finalmente, además de la técnica de exfoliación mecánica, existen otros métodos para producir grafeno. Se puede obtener a partir de hidrocarburos o casi de cualquier compuesto, líquido, sólido o gaseoso, que contenga carbono. Usando metales como Cu, Ni, Co, Ru, que actúan como catalizadores; esta técnica de síntesis se llama descomposición térmica de vapores o CVD (por sus siglas en inglés). Con la técnica de CVD se ha logrado fabricar grafeno con dimensiones laterales de 30 pulgadas.[20] Otra técnica muy usada, junto con las dos anteriores, es la de crecimiento epitaxial, que consiste en la descomposición térmica del carburo de silicio (SiC). Además de estos métodos de síntesis de mono y multicapas de grafeno, existen otros menos usados, una descripción sencilla de algunos de estos métodos de síntesis se puede encontrar en el artículo de C.N.N. Rao et al.[21]

## Algunos experimentos realizados en nuestro laboratorio *Producción*

Usamos cinta adhesiva para “despegar” el grafeno del grafito en bulto, tal

como lo hizo Novoselov. En nuestro laboratorio hemos logrado obtener grafeno con esta técnica; en la figura 3 se muestra el procedimiento de la exfoliación y una imagen de grafeno obtenida con el microscopio óptico.

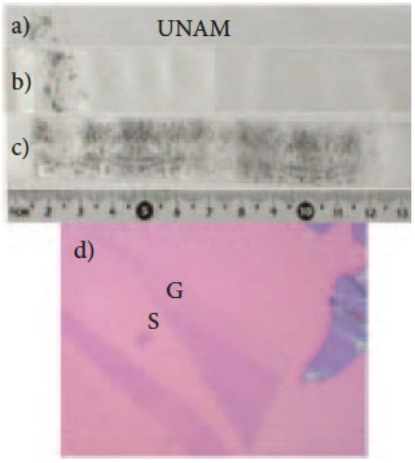



Figura 3. a) Hojuelas de grafito antes de la exfoliación mecánica, b) la cinta adhesiva se ha pegado y despegado sobre sí misma una sola vez, c) la cinta se ha pegado y despegado sobre sí las veces necesarias para cubrir el largo de la cinta de las hojuelas exfoliadas, d) las capas de grafeno sobre el sustrato vistas al microscopio óptico, G corresponde al grafeno, S al sustrato.

También obtenemos multicapas de grafeno con la técnica de CVD con hexano líquido y metano como precursores del carbono y lámina de cobre como catalizador. En el proceso de síntesis se usa el hidrocarburo diluido con hidrógeno a una temperatura de 1000 °C y a presión atmosférica, todos los detalles del proceso se pueden encontrar en la referencia [22]

### *El grafeno se despega del grafito con cinta adhesiva*

Cuando el sistema se enfría, el carbono queda en forma de multicapas sobre la superficie del cobre y toma la morfología de éste. Las multicapas obtenidas sobre el cobre pueden transferirse a diferentes sustratos para su caracterización. Con las condiciones y los materiales mencionados se obtuvieron aproximadamente once capas de grafeno con el empleo de hexano líquido y cinco capas con el metano.

## Caracterización

Una de las técnicas ópticas que ha demostrado ser útil para calcular el número de capas de grafeno soportadas en el sustrato $SiO_2$/Si es la del contraste óptico por reflexión,[23] en la que el contraste óptico se define como:

$$C = 1 - \frac{I_G}{I_S}$$

Donde $I_G$ e $I_S$ son las intensidades de la luz reflejada por las capas de grafeno sobre el sustrato y la reflejada sólo por el sustrato, respectivamente. Debido al tamaño de las muestras obtenidas por exfoliación mecánica de grafito, no podemos usar ningún dispositivo que nos permita medir directamente las intensidades de la luz que intervienen en la ecuación, por lo que es necesario emplear un microscopio óptico. Los colores que observamos en la actualidad en los dispositivos digitales son asignados a cada pixel de la imagen mediante el sistema de color RGB, que es una combinación de los colores rojo (*red*), verde (*green*) y azul (*blue*). La luz del microscopio incide normalmente sobre el sustrato, la luz que refleja este sistema aire–muestra–sustrato permite ver imágenes como las de la figura 3d; entonces las fotografías obtenidas son el resultado de la luz que reflejan las muestras. Con base en esta idea, y en que el mayor contraste de este sistema se observa en luz verde,[23] tomamos la componente G de la imagen digital del sustrato y de las capas de grafeno, usamos la ecuación anterior y al comparar con el contraste teórico conocemos el número de capas de grafeno; el cálculo completo del contraste teórico aparece en la referencia 22 y los resultados se muestran en la figura 4.

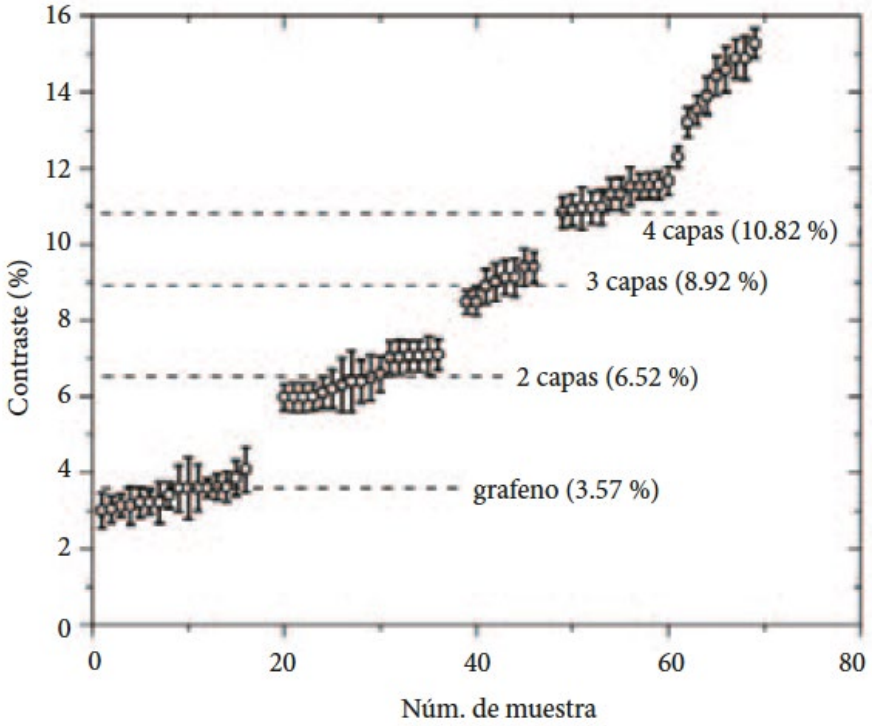



Figura 4. Contraste óptico; las líneas punteadas horizontales corresponden al contraste teórico. A partir de cuatro capas es difícil decir cuántas capas tenemos usando la técnica de los números RGB.

Desde luego estos resultados no son suficientes para decir que la técnica de los números RGB es válida. Para corroborar los resultados de la figura 4 se emplea espectroscopia Raman, que también es muy útil para diferenciar el número de capas de grafeno. Encontramos que los espectros Raman concuerdan con el número de capas predicho por la técnica usada, al menos hasta cuatro capas.

Para conocer el número de capas obtenidas por CVD hemos implementado un arreglo experimental para medir la intensidad de la luz transmitida por las muestras. El arreglo experimental y los resultados obtenidos con éste se presentan en la figura 5a y b respectivamente, en la figura 6 presentamos espectros UV-Vis que refuerzan el resultado del número de capas que se obtienen con la propuesta anterior.[24]

## Efecto *termoacústico*

Trabajamos con multicapas (cinco capas) para estudiar el efecto termoacústico. El experimento consiste en excitar la muestra con una señal sinusoidal con un generador de funciones, por la parte posterior del vidrio se coloca un termopar muy del-



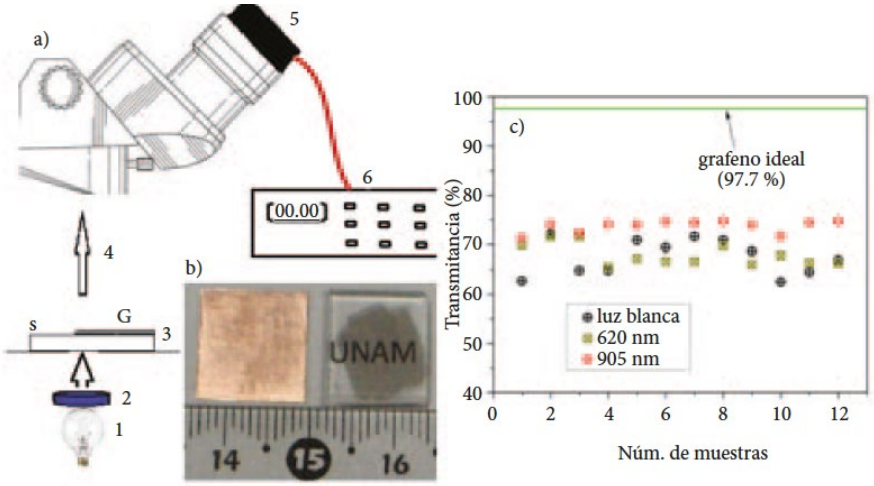



Figura 5. a) Arreglo para transmisión y muestras obtenidas por CVD, 1: fuente de luz, 2: filtro, 3: muestra de multicapas de grafeno sobre un sustrato de cuarzo, 4: luz transmitida, 5: fotodiodo, 6: amperímetro; b) se observan las muestras obtenidas por CVD sobre cobre y sobre un sustrato de cuarzo, en este último se observa la transparencia de las multicapas; c) se presentan los resultados de la transmitancia de las multicapas de grafeno usando el dispositivo en a.

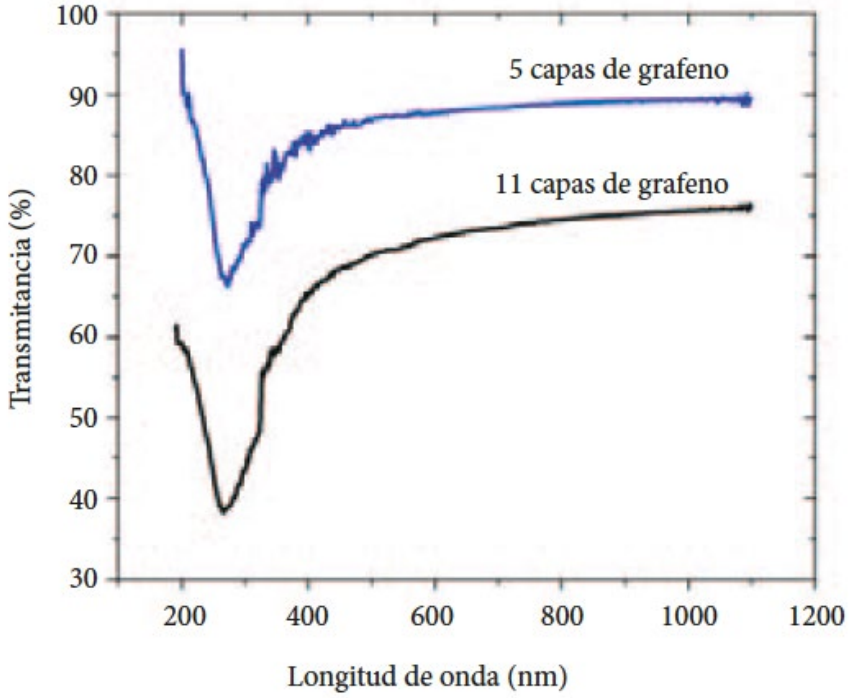



Figura 6. UV-Vis de once y cinco capas de grafeno obtenidas por CVD, usando hexano líquido y metano respectivamente.



gado conectado a un sensor de temperatura; tal como se muestra en la figura 7.

En la figura 8 se presenta la medición de las variaciones de la temperatura debido al efecto Joule. Se puede apreciar que la frecuencia en la variación de la temperatura es el doble que la frecuencia de excitación, este comportamiento también se observa cuando se mide la frecuencia del sonido que se emite. Es interesante hacer notar que, en condiciones apropiadas de bajo ruido ambiental, es posible detectar a simple oído humano el sonido generado por el dispositivo. Con estos resultados se confirma que el efecto que se observa es termoácustico.

## Un experimento de efecto túnel

Por el hecho de que en la cercanía de los puntos de Dirac el comportamiento de los portadores de carga en el grafeno puede describirse con la ecuación relativista de Dirac, surge la pregunta sobre la posibilidad de observar experimentalmente el efecto túnel predicho por Klein para partículas relativistas (tunelaje de Klein). Para estudiar la existencia del tunelaje de Klein se construyeron dispositivos del tipo junta túnel, empleando multicapas de grafeno como electrodos y el vacío entre ambos electrodos actuando como la barrera de potencial (figura 9a).[25] En la figura 9b aparece la característica de

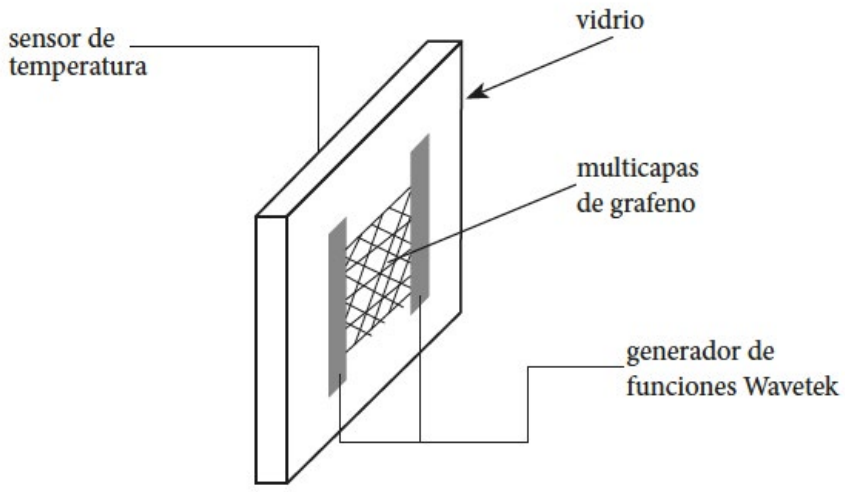



Figura 7. Arreglo experimental para medir las variaciones de temperaturas generadas por las multicapas de grafeno, cuando son excitadas por una corriente alterna.

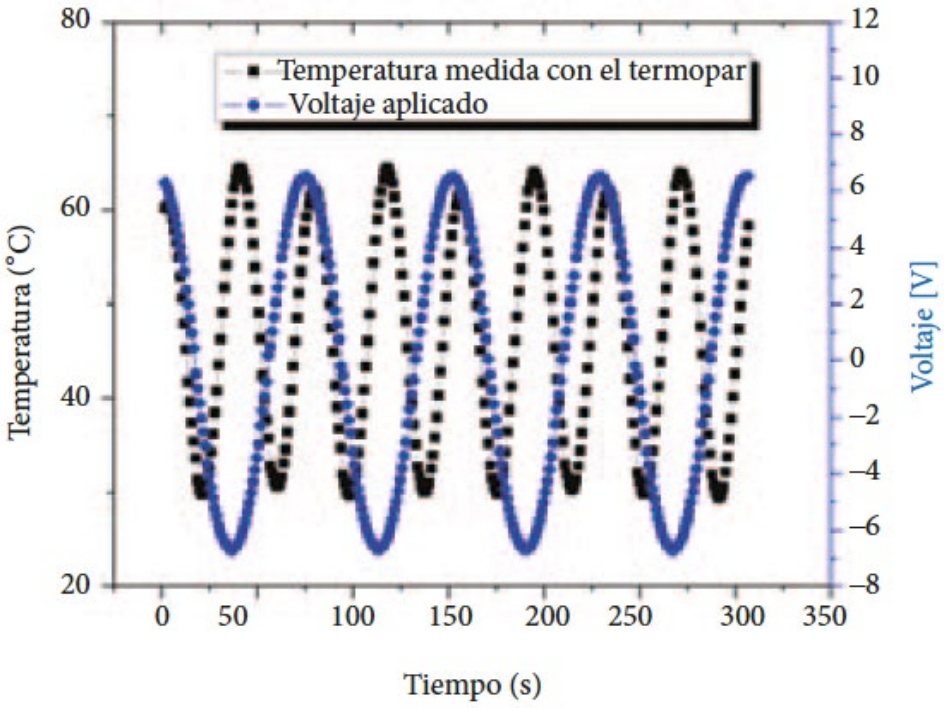



Figura 8. Comparación entre la señal de excitación y la temperatura de la muestra debido al calentamiento por efecto Joule.



corriente–voltaje para tres temperaturas de un dispositivo de este tipo. Pueden observarse en esta figura dos regímenes en el comportamiento eléctrico; uno lineal a bajos voltajes y otro superlineal a voltajes altos. Existe la predicción teórica que dice que para el tunelaje de Klein la corriente eléctrica tiene una dependencia del voltaje del tipo $\sim V^{3/2}$.[26] En la figura 9b se grafica el comportamiento teórico predicho y puede observarse que a altos voltajes los resultados experimentales tienen un comportamiento muy cercano al esperado. Este resultado parece avalar la existencia del tunelaje de Klein en el grafeno.

## Comentarios finales

La estructura hexagonal bidimensional del grafeno es la responsable de sus peculiares propiedades electrónicas, ópticas y fonónicas. Estas propiedades a su vez permiten que el grafeno tenga un gran potencial para aplicaciones, principalmente en el campo de la optoelectrónica. Por eso nos ha interesado obtenerlo, caracterizarlo, modificarlo y realizar diversos experimentos con este material. Hemos obtenido grafeno mediante exfoliación mecánica de grafito y multicapas de grafeno con la técnica de CVD. Actualmente trabajamos en la conversión de grafeno a tipo n y tipo p, al introducir diferentes impurezas para posteriormente fabricar y estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de sistemas complejos (metamateriales). Hemos realizado y continuaremos llevando a cabo diversos experimentos para estudiar el efecto termoacústico, de tunelaje de Klein y dispositivos del tipo junta túnel híbridos con grafeno y materiales magnéticos o superconductores.

Es importante mencionar que en el laboratorio hemos encontrado lo que parece ser un nuevo fenómeno en las multicapas de grafeno: modulación de la transmitancia óptica con

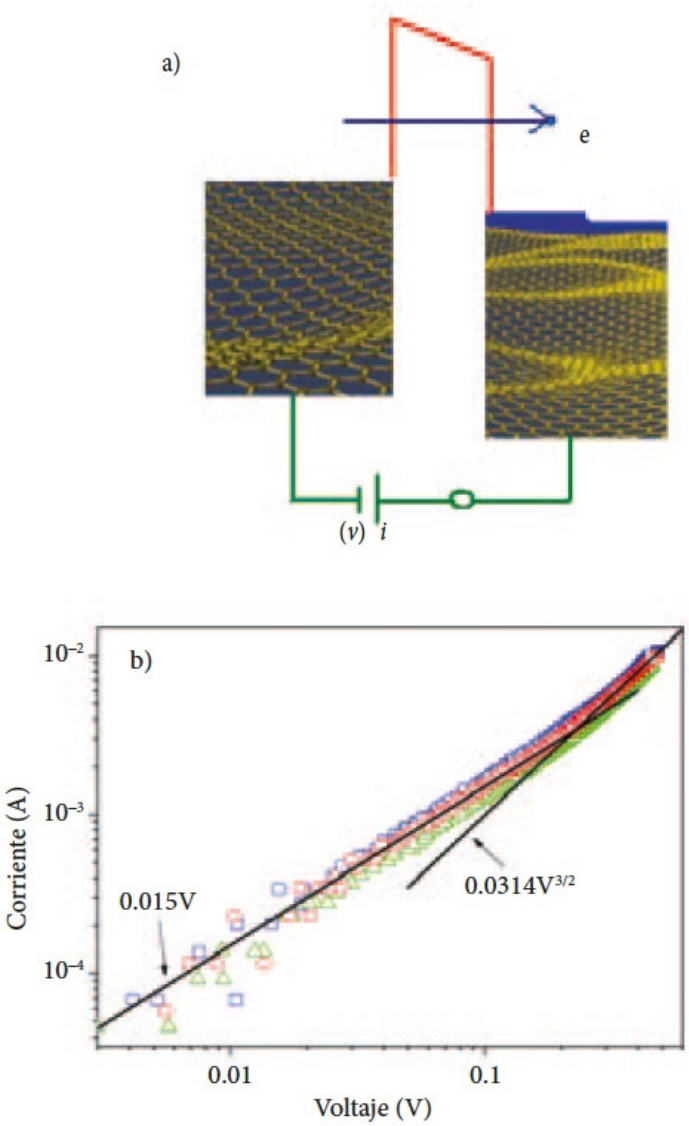



Figura 9: a) configuración esquemática para observar el efecto túnel de electrones a través de una barrera de potencial (línea roja) entre dos capas de grafeno a ambos lados de la barrera; b) característica corriente–voltaje de una junta túnel donde se observa un comportamiento superlineal a altos voltajes con una potencia 3/2, como se predice teóricamente para tunelaje de Klein. Las mediciones se hicieron a diferentes temperaturas: 89K (triángulos), 296K (círculos) y 380K (cuadrados).

una señal eléctrica; fenómeno que eventualmente podría ser útil en la transmisión de información por medios ópticos.

Finalmente, es interesante resaltar que es tal la expectativa sobre las propiedades físicas y las posibles aplicaciones del grafeno y sistemas relacionados que, a propuesta de los premios Nobel Geim y Novoselov, se creará en Inglaterra el Instituto del Grafeno, centro de investigación que se espera empiece a operar en 2015.[27]

## Bibliografía

1 A.K. Geim y K.S. Novoselov, "The Rise of Graphene", Nature Materials, 6 (2007), 183-191.

2 K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva y A.A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, 306 (2004), 666.

3 K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Kastnelson, I.V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A.A. Firsov, "Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene", Nature, 438 (2005), 197.

4 P.P. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres y A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene", Science, 320, núm. 5881 (2008), 1308.

5 A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov y A.K. Geim,

"The Electronic Properties of Graphene", Review of Modern Physics, 81, núm. 1 (2009), 109-162.
6 P.P. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S. Yuan, M.I. Katsnelson, H.M. Cheng, W. Strupinski, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.V. Grigorieva, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov y A.K. Geim, "Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart", Small, 6, núm. 24 (2010), 2877-2884.
7 D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim y K.S. Novoselov, "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphene", Science, 323 (2009), 610-613.
8 Y.W. Tan, H.L. Stormer y P. Kim, "Experimental Observation of the Quantum Hall effect and Berry's Phase in Graphene", Nature, 438 (2005), 201-204.
9 N. Stander, B. Huard y D.G. Gordon, "Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions", Physical Review Letters, 102 (2009), 026807(1-4).
10 Y.M. Lin, C. Drimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill y P. Avouris, "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene", Science, 327 (2010), 662.
11 Y. Wu, Y.M. Lin, A.A. Bol, K.A. Jenkins, F. Xia, D.B. Farmer, Y. Zhu y P. Avouris, "High-Frequency, Scaled Graphene Transistors on Diamond-Like Carbon", Nature, 472 (2022), 74-78.
12 Y.M. Lin, A.V. García, S.J. Han, D.B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris y K.A. Jenkins, "Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit", Science, 332 (2011), 1294-1297.
13 Z. Chen, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang y J. Liu, "In Situ Generation of Few–Layer Graphene Coatings on SnO 2-SiC Core-Shell Nanoparticles for High–Performance Lithium–Ion Storage", Adv. Energy Mater., XX (2011), 1-10.
14 W. Zhou, J. Lee, J. Nanda, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook y J.C. Idrobo, "Atomically Localized Plasmon Enhancement in Monolayer Graphene", Nature Nanotech., 7 (2012), 161-165.
15 C. Xie, P. Lv, B. Nie, J. Jie, X. Zhang, Z. Wang, P. Jiang, Z. Hu, L. Luo, Z. Zhu, L. Wang y C. Wu, "Monolayer Graphene Film/ Silicon Nanowire Array Schottky Junction Solar Cells", Appl. Phys. Lett., 99 (2011), 133113(1-3).
16 T. Echtermeyer, L. Britnell, P. Jasnos, A. Lombardo, R. Gorbachev, A. Grigorenko, A. Geim, A. Ferrari y K. Novoselov, "Strong Plasmonic Enhancement of Photovoltage in Graphene", Nature Communications, 2, núm. 8 (2011), 458(1-5).
17 S. Lara-Ávila, K. Moth-Poulsen, R. Yakimova, T. Bjørnholm, V. Fal'ko, A. Tzalenchuk y S. Kubatkin, "Non-Volatile Photochemical Gating of an Epitaxial Graphene/Polymer Heterostructure", Adv. Mat., 23 (2011), 878-882.
18 D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings y K.I. Bolotin, "Graphene: Corrosion-Inhibiting", ACS Nano, 6, núm (2012). 2, 1102-1108.
19 A.K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", Science, 324 (2009), 1530-1534.
20 S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Son, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.H. Ahn, B.H. Hong y S. Iijima, "Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes", Nature Nanotechnology, 5 (2010), 574-578.
21 C.N.N. Rao, K.S. Subrahmanyam, H.S.S. Ramakrishna Matte, B. Abdulhakeem, A. Govindaraj, B. Das, P. Kumar, A. Gosh y D.J. Late, "A Study of the Synthetic Methods and Properties of Graphenes", Science and Thechnology of Advanced Materials, 11, núm. 5 (2010), 054502 (1-15).22 C. Bautista Flores, "Producción de monocapas y multicapas de grafeno, determinación del número de capas por técnicas ópticas", tesis de maestría, México, UNAM, 2011.
23 P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth y A.K. Geim, "Making Graphene Visible", Applied Physics Letters, 91 (2007), 063124(1-3).
24 C. Bautista y D. Mendoza, "Multilayer Graphene Synthesized by CVD Using Liquid Hexane as the Carbon Precursor", World Journal of Condensed Matter Physics, 1 (2011), 157-160.
25 D. Mendoza, "Electrical Conductivity of Collapsed Multilayer Graphene Tubes", World Journal of Nano Science and Engineering, 2 (2012), 53-57.
26 N. Vandecastle, A. Barreiro, M. Lazzeri, A. Bachtold y F. Mauri, "Current–Voltage Characteristics of Graphene Devices: Interplay Between Zenner–Klein Tunneling and Defects", Phys. Rev. B, 82, núm. 4 (2010), 045416(1-10).
27 G. Brumfiel, "Britain s Big Bet on Graphene", Nature, 488 (2012), 140-141.

# Polímeros de coordinación porosos (PCP) como nuevas plataformas energéticas: la importancia de los centros metálicos insaturados

Argel Ibarra, IIM-UNAM.

argel@unam.mx.

Vivimos en un mundo con una gran y constante demanda de energéticos. En particular, la energía eléctrica se ha convertido en una parte esencial de la sobrevivencia y el progreso. Sin embargo, su producción es también la causa principal de muchos problemas ambientales en la actualidad, como el calentamiento global y la acidificación de los océanos. Hoy, el constante y acelerado requerimiento de energía enfrenta el reto de la utilización de diferentes fuentes, más eficientes que las que usamos; lo cual implica el perfeccionamiento de la cadena energética en todos los aspectos: generación, almacenamiento y consumo. El mejoramiento en la eficiencia del consumo energético significa tanto el cambio en los hábitos de uso como la reducción del mismo; es decir que los procesos de conversión de energía tienen que ser mejores y más eficientes. Un ejemplo típico son los focos compactos fluorescentes, los cuales utilizan sólo una fracción de la energía que los focos incandescentes requieren.

Paralelamente, el suministro de energía necesita estar garantizado y por eso las fuentes de energía renovables representan la alternativa más confiable y sustentable, ya que al mismo tiempo su impacto para el medio ambiente es mínimo.[1] Las tecnologías que explotan estas fuentes de energía se desarrollan rápidamente pero, con algunas excepciones, este desarrollo está determinado por el modelo de la comercialización. El empleo de las fuentes de energías renovables o limpias ha sido hasta ahora errático e inconstante, por lo tanto, el mejoramiento en la capacidad de almacenamiento y en el suministro resulta imprescindible.

Así, el desarrollo de métodos inteligentes de generación y almacenamiento de energía son un gran reto para la comunidad científica. El diseño de nuevos materiales, en particular los nanomateriales, tiene un papel crucial en este desafío, que busca establecer procesos energéticos más eficientes y reciclables.

## Introducción a los materiales de coordinación porosos (PCP)

En años recientes el estudio de una nueva clase de materiales, constituidos por

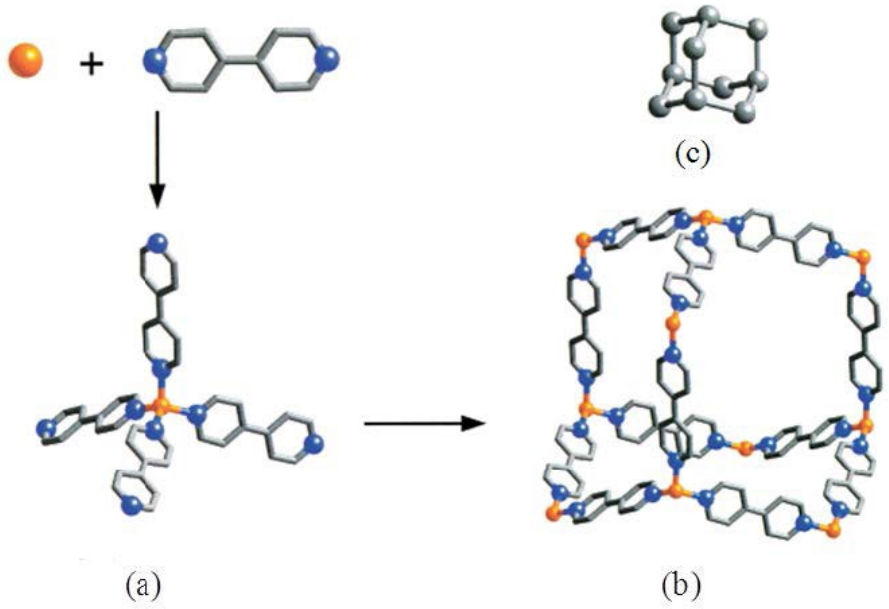



Figura 1. Esquema de construcción de un polímero de coordinación: a) copolimerización de iones metálicos (esferas anaranjadas) con ligandos orgánicos (C: gris e H: azul), b) estructura flexible de iones metálicos y ligandos tipo 4,4'-bipiridina, c) topología tipo diamante de la estructura b).

centros metálicos y ligandos orgánicos, se ha incrementado considerablemente.[2] Estos materiales son conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCP) o más comúnmente, como redes metal-orgánicas (MOF por sus siglas en inglés, metal-organic frameworks). Las propiedades fisicoquímicas (como el tamaño de poro, la pureza o la composición química) de los PCP pueden modularse fácilmente, lo que las hace un excelente candidato para la adsorción y el almacenamiento de gases. Un polímero está constituido por la unión covalente de unidades monoméricas, lo que da lugar a un material con alto peso molecular.[3] Por su parte, un polímero de coordinación, es un sistema infinito, constituido por bloques de construcción unidos mediante enlaces de coordinación. Dichos bloques están formados por centros metálicos y ligandos orgánicos (figura 1). El proceso de construcción de un polímero de coordinación depende directamente de la formación de enlaces de coordinación, los cuales se crean por la donación del par de electrones del ligando (base de Lewis) a los centros metálicos (ácido de Lewis), o mediante la atracción electrostática entre las cargas positivas de los iones metálicos y la polarización de las cargas negativas del ligando. Asimismo, en estos materiales pueden presentarse otro tipo de interacciones, como puentes de hidrógeno, fuerzas π-π e interacciones de Van der Waals, entre otras.[4]

Las características estructurales de los PCP están determinadas por la naturaleza del centro metálico y del ligando orgánico, así como por los disolventes o contraiones que se usan durante la síntesis.[5] Los contraiones cambian el entorno del ion metálico y generan el traslape de la estructura debido a la creación de interacciones débiles dentro del polímero de coordinación. Por su parte, las moléculas de disolvente generalmente cristalizan junto con el PCP, durante la síntesis, y modifican el tamaño del poro del PCP resultante. Con frecuencia, los centros metálicos son los iones de los metales de transición, que pueden generar una amplia gama de estructuras. Las propiedades de estos metales, como el estado de oxidación y el número de coordinación (que varía en general de dos a siete) generan geometrías lineales, trigonales, cuadradas planas, tetraédricas, piramidales trigonales, bipiramidales trigonales, octaédricas, bipiramidales pentagonales y algunas geometrías con formas distorsionadas.[5]

Los iones lantanoides, cuyo número de coordinación varía entre siete y diez, tienen geometrías poliédricas y pueden generar PCP con topologías particulares.[6] En la formación de los PCP, los ligandos orgánicos deben cumplir algunos requisitos para formar los enlaces de coordinación, principalmente deben ser multidentados, tener por lo menos un átomo donador (N-, O- o S-) y ser neutros o aniónicos.

La estructura de un polímero de coordinación también está influida por la forma, la longitud y los grupos funcionales presentes en el ligando orgánico. Entre los ligandos utilizados con más frecuencia en la

síntesis de los PCP se encuentran la piperazina,[7] la 4.4'-bipiridina7,[8] (ligandos neutros) y los policarboxilatos (ligandos aniónicos). Los policarboxilatos pueden ser di-,[9] tri-,[9] tertra-,[10] y hexacarboxilatos.[11] La unión de los ligandos con el centro metálico puede generar un arreglo unidimensional (1D), bidimensional (2D) o tridimensional (3D), que depende del centro metálico.[12]

En una red 1D, dos moléculas de ligando se coordinan con el centro metálico para generar una cadena; mientras que en una red 2D, son tres o cuatro moléculas de ligando lasque se coordinan, para generar un plano que crece en dos dimensiones. En un polímero de coordinación 3D, el centro metálico, con alto número de coordinación, se une a más de tres moléculas de ligando a lo largo de las tres dimensiones espaciales, para generar una estructura tridimensional, con poros y cavidades definidas. Los polímeros de coordinación tridimensionales tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo: la catálisis heterogénea,[13] el intercambio iónico,[14] la tecnología de sensores,[15] la óptica no lineal,[16] la liberación controlada de fármacos,[17] la conductividad eléctrica,[18] la luminiscencia,[18] el magnetismo,[19] el almacenamiento, la adsorción y la separación de gases.[20]

## Almacenamiento de hidrógeno ($H_2$) en PCP

En diferentes referencias bibliográficas se ha enfatizado que el uso de combustibles fósiles ha sido, en gran medida, el insumo principal para el desarrollo tecnológico que sostiene nuestra forma de vida, así como el desarrollo de nuestra civilización. Sin embargo, su uso indiscriminado ha causado diversos daños al medio ambiente, algunos de ellos irremediables, que amenazan así a la economía mundial, la sociedad y el entorno natural. Por lo que respecta a México, país productor y exportador de petróleo, ha sustentado su desarrollo económico primordialmente en la extracción y explotación de este recurso fósil. Debido a que la producción nacional de petróleo ha disminuido considerablemente en los últimos diez años, el país podría enfrentar una situación de crisis energética. La realidad es que tanto en México como en el mundo entero se debe transitar hacia un contexto energético fundamentado en energías renovables. Entre las fuentes alternativas de energía, el hidrógeno ($H_2$) mantiene una posición privilegiada debido a su alto contenido energético y compatibilidad ambiental.[21] El $H_2$ no se define formalmente como una fuente de energía, más bien es un portador de la misma.[22] Su combustión con $O_2$ es totalmente limpia ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$) y produce energía ($\Delta H = 120$ kJ/g) y $H_2O$. Dado que el $H_2$ es un portador energético libre de carbón, tiene la mayor densidad energética posible. La energía especifica del $H_2$, basada en la masa, contenida en 18 kg de $H_2$ es aproximadamente equivalente a 50 kg de gasolina.[23] Por lo tanto, el $H_2$ posee un gran potencial como acarreador de energía, combustible para la industria del transporte y también para su uso en celdas de almacenamiento, y por eso diversos sectores industriales están invirtiendo en la denominada economía del $H_2$[24] así como en tecnologías comprometidas con el desarrollo de la sustentabilidad. Las desventajas principales de la utilización del $H_2$ están relacionadas con la seguridad. Cuando el $H_2$ se mezcla con aire ($O_2$), inclu-

so en concentraciones muy bajas, es potencialmente explosivo. El almacenamiento de $H_2$ como líquido requiere temperaturas muy bajas (20 K a 1 bar),[25] y como gas debe almacenarse a presiones extremadamente altas (350-700 bar),[25] en otras palabras, los procesos son complicados y caros. El almacenamiento y el uso del $H_2$ son grandes retos para las nuevas tecnologías energéticas. Los objetivos más importantes que la economía del $H_2$ enfrenta son: el desarrollo efectivo y eficiente de medios de almacenamiento para el $H_2$ y el mejoramiento de los catalizadores para la oxidación de $H_2$. Actualmente, la investigación de las tecnologías para el almacenamiento de $H_2$ pretende reducir el volumen que naturalmente el $H_2$ ocupa en su estado gaseoso termodinámicamente estable, a temperatura y presión ambiente; para lograr este objetivo, se postula la captura del $H_2$ de una manera estable y segura, por ejemplo en un sólido mediante interacciones, fuertes o débiles, como enlaces covalentes o interacciones de Van der Waals. Gracias a la alta cristalinidad, gran porosidad, pureza y el control en el diseño estructural que los PCP muestran, estos materiales se perfilan como candidatos muy prometedores en el campo de almacenamiento de $H_2$.[26,27]

## Enlace entre H² y especies metálicas

En el campo del almacenamiento de $H_2$, los PCP enfrentan un reto muy interesante: el aumento en la fuerza de interacción entre $H_2$ y el material. Por lo tanto, es necesario racionalizar la naturaleza de estos materiales. Puesto que los PCP están constituidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, la interacción de $H_2$ con dichos componentes intrínsecos constituye un amplio campo de estudio. El $H_2$ ha sido sujeto de estudio en diversos experimentos y cálculos teóricos, que han proporcionado muchos de los descubrimientos fundamentales en el campo de la estructura electrónica y el enlace químico. El primer ejemplo de un complejo de $H_2$ fue exitosamente aislado en 1984 por Kubas y colaboradores.[28] Empleando difracción de neutrones y otras

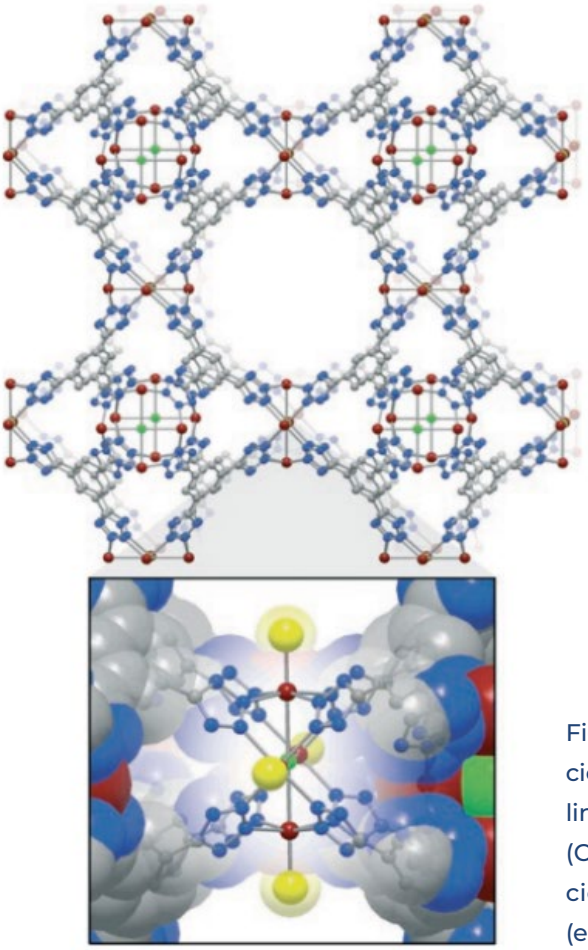


Figura 2. Vista de una porción de la estructura cristalina de $\{Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2\}\infty$ y de la posición del enlace Mn(II)-D2 (esferas amarillas).

técnicas de caracterización, mostraron que el complejo $[W(CO)_3(PCy_3)_2(H_2)]$,[29] (Cy = cyclohexil) contenía $H_2$ lateralmente coordinado, y que la distancia H-H era interés se ha enfocado en posibles aplicaciones en la producción y almacenamiento de $H_2$ (como combustible). Asimismo, investigaciones teóricas sobre el enlace entre $H_2$ y ligeramente mayor en relación al $H_2$ en estado gaseoso. Este importante resultado demostró que este complejo no era un clásico di-híbrido.[30] Desde entonces, más de 600 complejos de este tipo se han reportado con casi todos los metales de transición (figura 2).[31] El interés en complejos de $H_2$ ha evolucionado del campo de la ciencia pura a la ciencia aplicada, y dicho diversos centros metálicos ha contribuido considerablemente al diseño de nuevos materiales capaces de almacenar $H_2$.[32] Por lo tanto, la afinidad de enlace del $H_2$ puede incrementarse si se permite la interacción de éste con centros metálicos insaturados o parcialmente cargados, mediante cargas inducidas, dipolos, cuadrupolos y, en algunas ocasiones, efectos de transferencia de carga, como la donación de la densidad electrónica π del $H_2$ hacia el metal. La primer evidencia experimental del enlace entre $H_2$ y un centro metálico en un PCP lo proporcionaron Bordiga y sus colaboradores,[33] quienes confirmaron que al remover moléculas de $H_2O$ de los centros metálicos de Cu(II) no cambia el estado de oxidación del cobre y que la cristalinidad del material se conserva. Además, demostraron que el $H_2$ adsorbido dentro del PCP de Cu(II) despliega una banda de absorción infrarroja a 4100 $cm^{-1}$, la cual es característica de las interacciones metal-$H_2$.[34] Long et al., por su parte, utilizaron difracción de neutrones en el material $\{[Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2\}\infty$, ($BTT_3$- = 1,3,5 benzenotristetrazolato) para encontrar que la distancia Mn(II)-$H_2$ es igual a 2.27 Å (figura 2). Es importante resaltar que esta distancia (2.27 Å) es relativamente más corta que la distancia reportada por Kepert en el enlace Cu(II)-$H_2$ (2.39 Å).[35] Esta diferencia se correlaciona perfectamente con la observación experimental (entalpía de adsorción de $H_2$), ya que el $H_2$ se enlaza más fuertemente con el material compuesto por Mn(II) que con el constituido por Cu(II), dado que los valores de las entalpías de adsorción son 10.1 y 6.8 kJ $mol^{-1}$, respectivamente.[35]

## Generación de centros metálicos insaturados

Como se describió anteriormente, la generación de centros metálicos insaturados en los PCP proporciona el aumento en la capacidad de adsorción de $H_2$ en los mismos. En la bibliografía existen tres estrategias para la generación de los centros

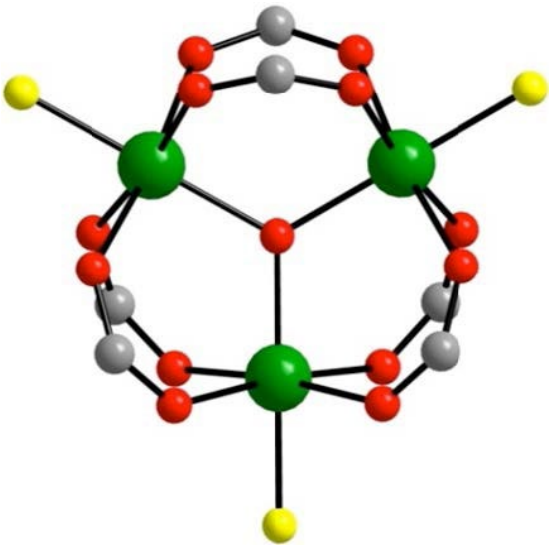


Figura 3. Vista de la unidad trinucelar $[M_3(\mu_3\text{-}O)(O_2CR)_6]$. Las esferas amarillas representan los sitios potenciales de enlace de $H_2$. Verde, rojo y gris representa el ion metálico (M), átomos de O y átomos de C, respectivamente.

metálicos insaturados. La más común implica la remoción de ligandos volátiles, que se encuentran enlazados al centro metálico, éstos son normalmente ligandos terminales (eliminación de moléculas de disolvente coordinadas). La síntesis de los PCP saturados (o solvatados) es la metodología que más se emplea para la generación de clústeres metálicos, con sitios metálicos de coordinación insaturados (o sitios de coordinación libre). Las moléculas de disolvente como N,N-dimetiloformamida (DMF), *N*,*N*-dietiloformamida (DEF), 1,4-dioxano, agua o metanol puedenremoverse para generar los sitios de coordinación insaturados. La mayoría de estos PCP están basados en clústeres metálicos, relativamente pequeños, multinucleares, enlazados por grupos carboxilato, en los que se remueve el disolvente y se generan así sitios de coordinación libres. Uno de los clústeres más frecuentes es la unidad binuclear tetra- carboxilato o *paddlewheel*, $[M_2(O_2CR)_4]$, el cual en general se forma con cationes de Cu(II)[36,37] que están coordinados a cuatro grupos carboxilato y a una molécula de disolvente, en una geometría cuadrada piramidal. Otro clúster metálico, menos común, es la unidad $[M_3(\mu_3\text{-}O)(O_2CR)_6]$ (figura 3). En este caso, cada ion metálico de esta unidad trinuclear exhibe un sitio potencial de enlace de $H_2$ (figura 3, esferas amarillas). Por ejemplo, Eddaoudi y colaboradores[38] estudiaron el PCP con clústeres trinucleares basado en In(III), $\{[In_3O(C_{16}N_2O_8H_6)_{1.5}(H_2O)_3](H_2O)_3(NO_3)\}\infty$, ($C_{16}N_2O_8H_6$ = 3,3', 5,5' azobenzenotetra-carboxilato), y comprobaron que la generación de centros metálicos insaturados aumenta considerablemente la capacidad de almacenamiento de $H_2$.

Asimismo, Schröder y colaboradores39 demostraron, mediante espectroscopia infrarroja, la generación centros metálicos insaturados en un PCP de Sc(III), $\{[Sc_3O(L_2)2(H_2O)_3](OH)(H_2O)_5(DMF)\}\infty$ ($L_2$ = 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benzeno) (figura 4), y cómo ésta se encuentra directamente relacionada con el aumento en la capacidad de almacenamiento y entalpía de adsorción de $H_2$.

## Almacenamiento de metano ($CH_4$) en PCP

El metano ($CH_4$), principal componente del gas natural, es un combustible abundante y se conside-

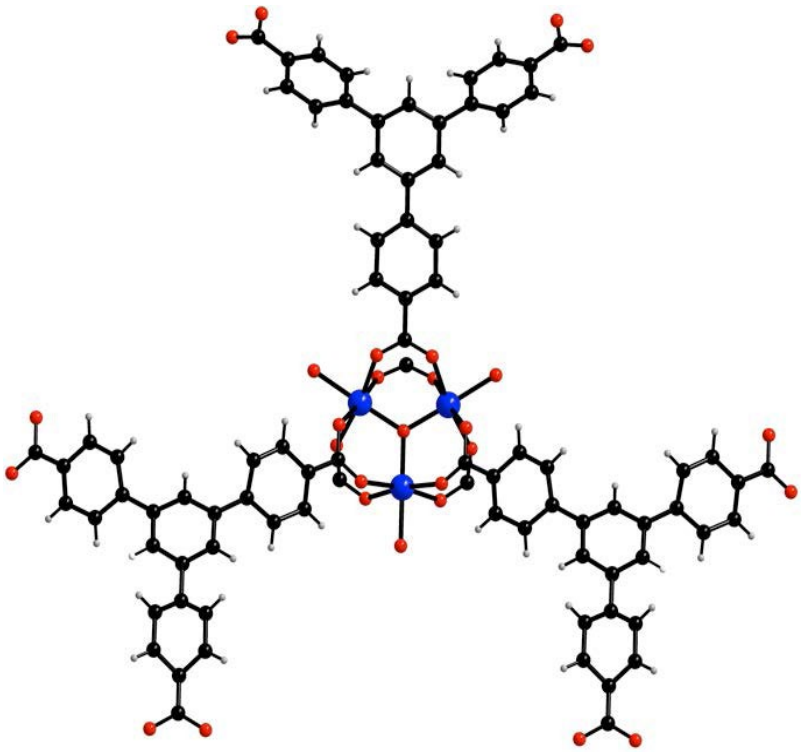


Figura 4. Sc(III)-PCP incorporando trinúcleos del tipo $[Sc_3(\mu_3\text{-}O)(O_2CR)_6]$.

ra también un acarreador energético prometedor. Las celdas de combustible basadas en metano representan una alternativa interesante para los motores de combustión interna. Sin embargo, muchos retos limitan su efectividad para el uso en automóviles. Uno de los problemas centrales es la seguridad en su almacenamiento, además de que se tiene que abaratar su costo. Actualmente, el $CH_4$ se comprime y almacena en tanques a presiones de aproximadamente 250 bar y temperatura ambiente. A presiones tan altas, los costos y la efectividad del volumen del tanque de combustible permanecen como problemas fundamentales. Para resolver dichas dificultades técnicas, la investigación de materiales porosos para el almacenamiento de $CH_4$ se ha intensificado. Tradicionalmente, los dos materiales más estudiados para tal fin son las zeolitas y los materiales de carbono poroso.[40] En años recientes, se ha intensificado el estudio de los polímeros de coordinación porosos (PCP) para el almacenamiento de $CH_4$. Si bien es cierto que el primer trabajo de almacenamiento de $CH_4$ en PCP fue publicado en 1997,[41] este campo de investigación no se ha desarrollado tanto como el del almacenamiento de $H_2$. Posteriormente, Yaghi y colaboradores,[42] en 2002, presentaron resultados más significativos. Incluso, en 2008 Zhou *et* al.[43] sintetizaron un PCP denominado PCN-14, y reportaron la capacidad récord de almacenamiento de $CH_4$ para este tipo de materiales; gracias a este resultado, la investigación de la captura de $CH_4$ en PCP se intensificó.

A pesar de la existencia de una gran cantidad de datos experimentales sobre el almacenamiento de metano en estos materiales, las investigaciones detalladas sobre los mecanismos de adsorción de $CH_4$ en PCP son todavía pobres. En general, se creía que la adsorción de cualquier gas en los materiales fisisorbentes estaba relacionada con el área superficial. Por ejemplo, el material MOF-5 presenta un área superficial considerablemente mayor que el material PCN-14, sin embargo la capacidad de almacenamiento (de $CH_4$) de este último es del doble. Esta diferencia se atribuye a la existencia de nanojaulas (nanocages) dentro de la estructura del material PCN-14, formadas a partir de los ligandos de antraceno, con los cuales está constitui-

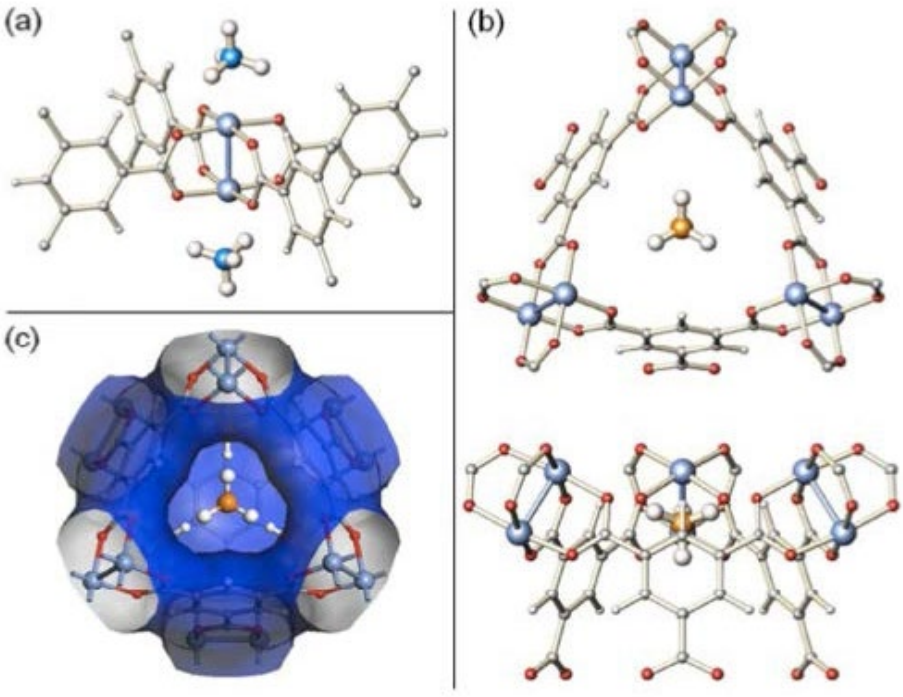



Figura 5. a) Moléculas de $CH_4$ adsorbidas en los centros metálicos insaturados; b) y c) vistas de la estructura de HKUST-1 y $CH_4$.

da, lo que propicia fuertes interacciones entre el $CH_4$ y el material. Este resultado se corroboró mediante el cálculo de la entalpía de adsorción de $CH_4$, la cual es de aproximadamente 30 kJ/mol. Además de la funcionalización del ligando constituyente del PCP, la generación de centros metálicos insaturados ha demostrado ser otra ruta efectiva para la obtención de un alto almacenamiento de $CH_4$. De hecho, hace poco Zhou y colaboradores,[44] demostraron la clara interacción de los centros metálicos insaturados y el metano mediante la difracción de neutrones en el material HKUST-1 (figura 5), mostrando que los primeros sitios de adsorción del $CH_4$ se encuentran en los centros metálicos insaturados. Está claro que la estructura y el entendimiento de las propiedades de la misma son cruciales en el diseño de nuevos PCP para la captura de $CH_4$. Así pues, el principal reto para el almacenamiento de $CH_4$ en materiales porosos implica el diseño de materiales que mantengan efectivamente los sitios de interacción (material-$CH_4$) a altas presiones y que la densidad de empaquetamiento de $CH_4$ sea lo suficientemente alta para alcanzar altas capacidades de almacenamiento. Así, la generación de centros metálicos insaturados se postula como una fuerte y efectiva estrategia a seguir para incrementar la densidad de empaquetamiento y, en consecuencia, la capacidad de almacenamiento.



## Conclusiones

Los polímeros de coordinación porosos son claramente candidatos para el almacenamiento de hidrógeno y metano, y la generación de centros metálicos insaturados representa un estrategia fundamental para incrementar la afinidad de enlace entre dichos materiales (PCP) y los acarreadores energéticos ($H_2$ y $CH_4$). Así pues, resulta fundamental la búsqueda de diversos métodos para la generación de los centros metálicos insaturados, sobre todo en aquellos PCP en los que la estabilidad tanto térmica como química es relativamente pobre. Por ejemplo, el desarrollo de nuevos ligandos orgánicos, capaces de enlazar los centros metálicos de una manera más fuerte, produciría un material más estable frente al incremento de la temperatura, necesario para la generación de dichos centros metálicos insaturados. Otra posibilidad es la incorporación de ligandos polianiónicos, los cuales aumentarían la cantidad de centros metálicos en el material.

Así, la creación de polímeros de coordinación porosos para su uso real como almacenadores tanto de $H_2$ como de $CH_4$ representa, sin lugar a dudas, un complejo y extenso, pero al mismo tiempo, excitante reto tecnológico.

## Bibliografía

*1 S. Yeh, E.S. Rubin, Energy Economics, 34 (2012): 762.*
*2 (a) J.C. Bailar Jr., Prep. Inorg. React., 1 (1), (1964); (b) A.Y. Robin, K.M. Fromm, Coord. Chem. Rev., 250 (2006): 2127; (c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem.-Int. Edit., 43 (2004): 2334; (d) C. Janiak, Dalton Trans., (2003): 2781.*
*3 J. Ribas, Coordination Chemistry, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.*

***Presiona***

*4 J.M. Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perpectives, Weinheim, Wiley-VCH, 1995.*
*5 J. Seo, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Nanosci. Nanotechnol., 10 (2010): 3.*
*6 A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, Coord. Chem. Rev., 183 (1999): 117.*
*7 J. Lu, T. Paliwala, S.C. Lim, C. Yu, T.Y. Niu, A. J. Jacobson, Inorg. Chem., 36 (1999): 923.*
*8 (a) M.J. Zaworotko, Chem. Commun., (2001): 1; (b) Kitagawa, M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, (1998): 1739; (c) B. Moulton, M. J. Zaworotko, Chem. Rev., 101 (2001): 1629.*
*9 (a) M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Accounts Chem. Res., 34 (2001): 319; (b) A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon, C.E. Price, J. Chem. Soc.-Dalton Trans., (2000): 3845.*
*10 (a) X. Lin, J.H. Jia, X.B. Zhao, K.M. Thomas, A.J. Blake, G.S. Walker, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, Angew. Chem.-Int. Edit. 45 (2006): 7358; (b) S. Yang, X. Lin, A.J. Blake, K.M. Thomas, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, Chem. Commun. (2008): 6108.*
*11 (a) Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A.J. Blake, A. Dailly, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, Chem. Commun. (2009): 1025; (b) Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A.J. Blake, W. Lewis, G.S. Walker, D.R. Allan, S.A. Barnett, N.R. Champness, M. Schröder, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010): 4092.*
*12 S.L. James, Chem. Soc. Rev., 32 (2003): 276.*
*13 (a) Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, Chem. Commun. (2008): 4192; (b) D. Farrusseng, S. Afuado, C. Pinel, Angew. Chem. Int. Ed., 48 (2009): 7502.*
*14 C. Janiak, J. K. Vieth, New. J. Chem., 34 (2010): 2366.*
*15 G.J. Halder, C.J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray, J. D. Cashion, Science, 298 (2002): 1762.*
*16 L. Zhang, Y.Y. Qin, Z.J. Li, Q.P. Lin, J.K. Cheng, J. Zhang, Y.G. Yao, Inorg. Chem., 47 (2008): 8286.*
*17 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regı, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Angew. Chem., Int. Ed., 45 (2006): 5974.*
*18 M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. Xamena, H. García, Chem.-Eur. J., 13 (2007): 5106.*
*19 D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, Chem. Soc. Rev., 36 (2007): 770.*
*20 R.E. Morris, P.S. Wheatley, Angew. Chem.-Int. Edit., 47 (2008): 4966.*
*21 R.G. Reddy, J. Mater. Eng. Perform., 15 (2006): 474.*
*22 A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, Hydrogen as a Future Energy Carrier, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.*
*23 A. Midilli, I. Dincer, Int. J. Hydrog. Energy, 32 (2007): 511.*
*24 N.A. Kelly, T.L. Gibson, M. Cai, J.A. Spearot, D.B. Ouwerkerk, Int. J. Hydrog. Energy, 35 (2010): 892.*
*25 G. Walker, Solid-State Hydrogen Storage, Cambridge, Woodhead Publishing in Materials, 2008.*
*26 J. Sculley, D. Yuan, H.C. Zhou, Energy Environ. Sci., 4 (2011): 2721.*
*27 (a) A.J. Fletcher, K.M. Thomas, M.J. Rosseinsky, Journal of Solid State Chemistry, 178 (2005): 2491; (b) X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder, N.R. Champness, CrystEngComm., 9 (2007): 438.*
*28 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini, H.J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984): 451.*
*29 G. J. Kubas, J. Chem. Soc.-Chem. Commun., (1980): 61.*
*30 G.J. Kubas, C.J. Unkefer, B.I. Swanson, E. Fukushima, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986): 7000.*
*31 (a) G.J. Kubas, Proc. Natl. Acad. Sci., 104 (2007): 6901; (b) G.J. Kubas, Chem. Rev., 107 (2007): 4152.*
*32 R.C. Lochan, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006): 1357.*
*33 C. Prestipino, L. Regli, J.G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P.L. Solari, K.O. Kongshaug, S. Bordiga, Chem. Mat., 18 (2006): 1337.*
*34 (a) A. Zecchina, S. Bordiga, J.G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjorgen, K.P. Lillerud, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005): 6361; (b) L. Regli, A. Zecchina, J.G. Vitillo, D. Cocina, G. Spoto, C. Lamberti, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, Phys. Chem. Chem. Phys., 7, (2005): 3197.*
*35 (a) V.K. Peterson, Y. Liu, C.M. Brown, C.J. Kepert, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006): 15578; (b) M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C.M. Brown, D.A. Neumann, J.R. Long, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006): 16876.*
*36 X. Lin, I. Telepeni, A.J. Blake, A. Dailly, C.M. Brown, J.M. Simmons, M. Zoppi, G.S. Walker, K.M. Thomas, T.J. Mays, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009): 2159.*
*37 (a) B.L. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, Angew.Chem.Int. Edit., 44 (2005): 4745; (b) S. Yang, X. Lin, A. Dailly, A.J. Blake, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, Chem.Eur. J., 15 (2009): 4829.*
*38 Y.L. Liu, J.F. Eubank, A.J. Cairns, J. Eckert, V.C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, Angew.Chem.Int. Edit., 46 (2007): 3278.*
*39 I.A. Ibarra, X. Lin, S. Yang, A.J. Blake, G.S. Walker, S.A. Barnett, D.R. Allan, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, Chem. Eur. J., 16 (2010): 13671.*
*40 (a) V.C. Menon, S. Komarmeni, J. Porous Mater., 5, (1998): 43; (b) D. Lozano-Castellano, J. Alcaniz-Monge, M.A. Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Fuel, 81 (2002): 1777.*
*41 M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa. Angew. Chem., Int. Ed., 36 (1997): 1725.*
*42 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. Yaghi, Science, 295 (2002): 469.*
*43 S. Ma, D. Sun, J.M. Simmons, C.D. Collier, D. Yuan, H.C., Zhou, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008): 1012.*
*44 H. Wu, J.M. Simmons, Y. Liu, C. Brown, X.S. Wang, S. Ma, V. Peterson, P. Southon, C. Kepert, H.C. Zhou, T. Yildirim, W. Zhou. Chem. Eur. J., 16 (2010): 5205.*

# Materiales multiferróicos: una nueva alternativa para la conversión de energías

Ulises Acevedo Salas y Raúl Valenzuela, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

argel@unam.mx.

## Introducción

Los materiales multiferróicos son aquellos en los cuales se observa la existencia de dos o más ordenamientos ferróicos (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad) acoplados en la misma matriz o estructura. Presentan propiedades como polarización y magnetización espontáneas, que pueden controlarse por medio de la aplicación de campos magnéticos y eléctricos (respectivamente), esto significa múltiples aplicaciones potenciales.

El campo de utilización de estos materiales es cada vez más amplio debido a la constante demanda de dispositivos electrónicos multifuncionales en la industria. Podemos darnos una idea del panorama que se espera en el futuro con sólo pensar en la cantidad de dispositivos electromagnéticos que hay en el mercado actualmente y que podrían ser reemplazados por nuevos dispositivos multiferróicos, como motores, turbinas, generadores, transformadores, antenas, memorias para computadoras, teléfonos celulares, audífonos, bocinas, etc. El desempeño de un multiferróico está estrechamente relacionado con la estructura a través de la cual se acoplan sus propiedades; así, es favorable una estructura que permita la transferencia de energía electromagnética con mínimas pérdidas dentro del material; esto ocurre con frecuencia en arreglos micro o nanoestructurados.[1] Actualmente existe un gran interés en la investigación de nuevas técnicas de obtención y caracterización de materiales multiferróicos nanoestructurados que está dando frutos, sin embargo, es un campo de estudio nuevo y por lo tanto aún afronta grandes desafíos, como las dificultades para escalar a grandes dimensiones los efectos magnetoeléctricos (ME) que se producen en unos cuantos nanómetros y las compli-



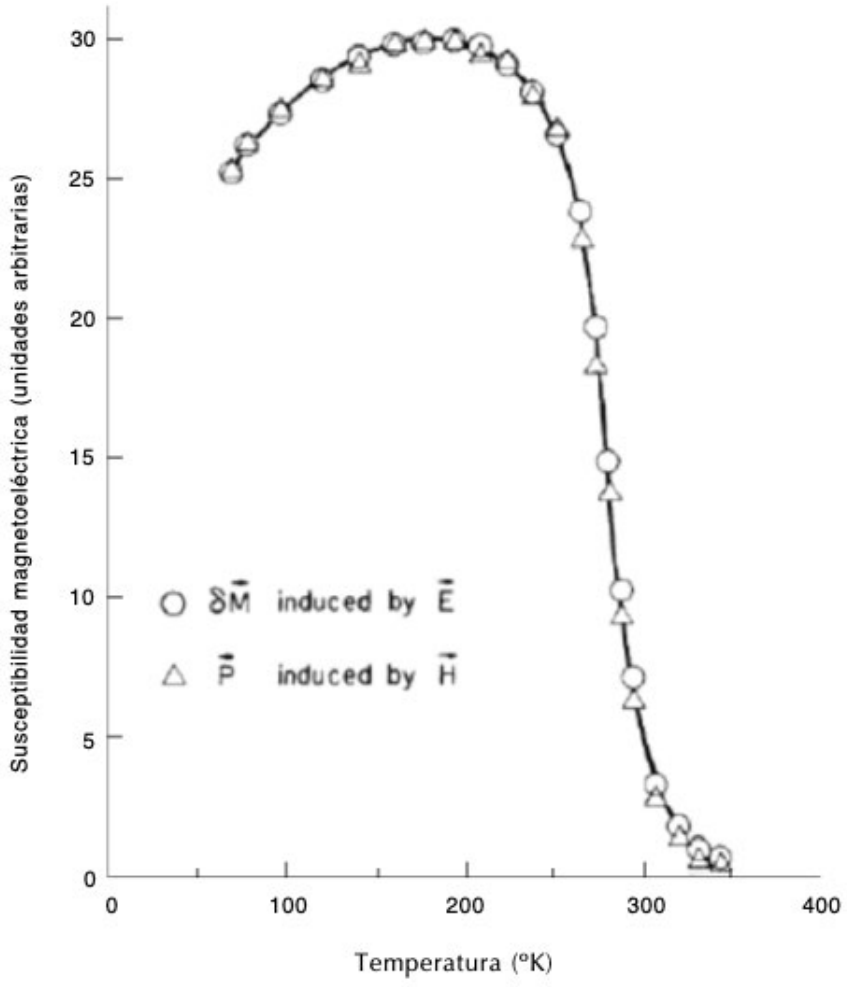



Figura 1.Efectos magnetoeléctricos observados en $Cr_2O_3$.[3,4]

caciones involucradas en la caracterización de propiedades en nanoesrtructuras. El efecto magnetoeléctrico (me) fue demostrado teóricamente por primera vez en 1894, por P. Curie.[2] Hubo varios intentos para demostrarlo experimentalmente, pero fue en la década de 1960 cuando D. Astrov, siguiendo una predicción hecha por I. Dzyaloshinskii, reportó la observación de efectos me experimentalmente en $Cr_2O_3$(figura 1).[3,4]

En años subsecuentes a la comprobación de la multiferroicicidad en $Cr_2O_3$, se observó un aumento considerable en el número de publicaciones enfocadas a la investigación de los materiales multiferróicos (figura 2), pero duró sólo esa década, ya que los materiales estudiados generalmente mostraban efectos magnetoeléctricos débiles y fuera de las condiciones de aplicación.[5]Hasta ese momento se estudiaban solamente multiferróicos de una sola fase. Ahora se sabe que los multiferróicos compuestos por más de una fase o compositos tienden a presentar efectos me mucho más fuertes,[6] motivo por el cual se observa un repunte en el número de investigaciones relacionadas con el área a finales del siglo pasado y hasta la fecha.

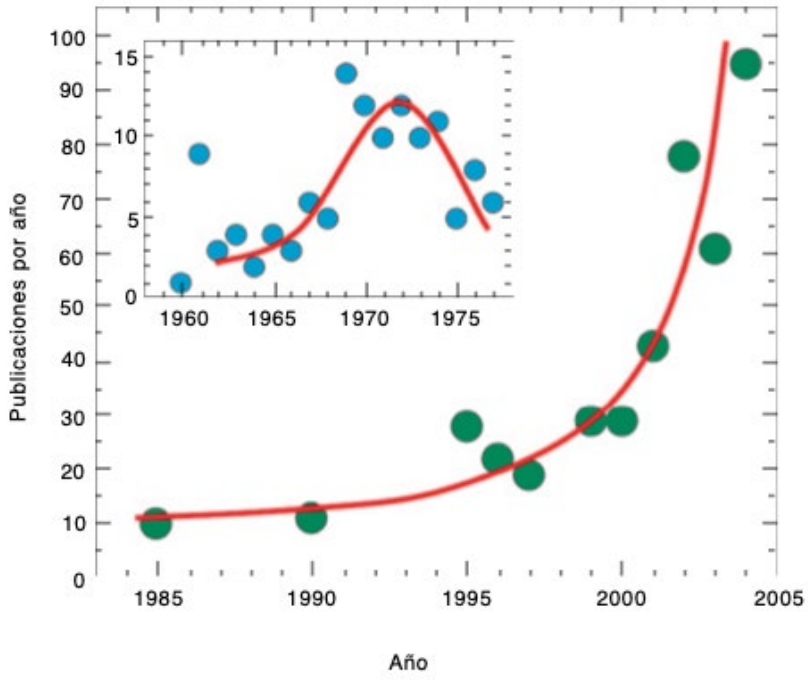



Figura 2.Número de publicaciones al año dedicadas al área de los multiferróicos.[13]

## Métodos de caracterización

Los materiales multiferróicos se caracterizan en términos de su acoplamiento ME. Existen diversas formas de estudiar el acoplamiento ME un la más empleada, sin duda, es medir directamente los coeficientes ME:

$$\alpha_{directo} = \frac{dE}{dH} \qquad [1]$$

$$\alpha_{indirecto} = \frac{dH}{dE} \qquad [2]$$

Esto se hace ya sea aplicando un campo magnético y midiendo los cambios en la polarización en la superficie del material, o bien aplicando un campo eléctrico y midiendo los cambios en la magnetización para determinar el efecto inverso.

Otras maneras de estudiar el acoplamiento mese derivan de la observación de cambios en los parámetros de ordenamiento magnético o eléctrico, por efectos de una perturbación eléctrica o magnética, respectivamente. Éstos pueden ser cambios en los ciclos de histéresis, temperaturas de Curie, así como en la permeabilidad magnética y la permitividad eléctrica del material. Una vez que se han observado cambios de este tipo, debe hacerse

un análisis detallado de la información obtenida para finalmente caracterizar el acoplamiento ME.[7]

## Mecanismos me de conversión de energía

En los últimos años se ha producido un gran desarrollo en la caracterización de materiales multiferróicos, con lo cual ha sido posible predecir y comprobar modelos que explican diferentes efectos magnetoeléctricos (ME).[8,9,11]Al estudiar la información que se ha acumulado hasta el momento, es posible identificar diversos factores que intervienen en el intercambio de energía eléctrica y magnética en estos materiales.

La relación entre la energía magnética y la energía eléctrica se ha estudiado desde hace siglos con la teoría electromagnética clásica, que entiende cada una como un efecto imprescindible de la otra; sin embargo, durante el siglo pasado, con el desarrollo de la física moderna, nos dimos cuenta de que cada una radica en diferentes propiedades y estados de la materia a nivel cuántico y lo que observamos macroscópicamente son manifestaciones traslapadas de interacciones físicas que ocurren en ese nivel.

La aparición de efectos magnetoeléctricos puede involucrar diferentes fenómenos tanto macroscópicos como microscópicos, que contribuyen de distinto modo a la respuesta medel material. La contribución que cada uno aporta, cualitativa y cuantitativamente, está estrechamente ligada con el confinamiento de la estructura magnética y la estructura de bandas electrónicas.

El efecto meen materiales multiferróicos de una sola fase generalmente se explica por medio de perturbaciones en la simetría del ordenamiento ferroeléctrico-ferroelástico o ferro-ferri-antiferromagnético, inducidos por la reorientación de dipolos magnéticos o eléctricos con la aplicación de un campo, respectivamente.[3-6]Esto puede resumirse de forma sencilla suponiendo a la polarización (P) eléctrica y la magnetización (M) del material como una combinación de contribuciones de la siguiente manera:

$$P = \chi_e E + \alpha H \qquad [3]$$

$$M = \alpha E + \chi_m H \qquad [4]$$

donde *E* es el campo eléctrico, *H* el campo magnético, $\chi_e$ la susceptibilidad eléctrica, $\chi_m$ la susceptibilidad magnética y α el coeficiente de acoplamiento ME (que se entiende como directo en la ecuación [3] e indirecto en la [4]).

Los cambios inducidos en este tipo de multiferróicos generalmente son pequeños y se dan en condiciones lejanas de las condiciones de aplicación, razón por la cual disminuyó el interés en el área en la década de 1970 (figura 2). Sin embargo, a fines del siglo pasado los multiferróicos recobraron su importancia debido al surgimiento de nuevas técnicas experimentales y a la formulación de nuevos conceptos sobre el acoplamiento ME.[6]Surgió un nuevo enfoque basado en la combinación y el producto de distintas propiedades ferróicas (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad),9por medio de la mezcla y el acoplamiento de distintas fases en un mismo material.

Los materiales compositos multiferróicos se forman al combinar y acoplar diferentes fases magnetostrictivas y piezostrictivas, presentan acoplamientos memucho más fuertes y, por lo tanto, efectos ME mucho más grandes que sus predecesores, los multiferróicos de una sola fase. Esto se debe a que el rompimiento de la simetría de los

órdenes ferróicos involucrados no está causado por el reordenamiento de dipolos acoplados en una sola fase multiferróica, sino por efectos magneto-electro-elásticos acoplados, conocidos como magnetostricción y piezostricción.[10-14]Estos efectos involucran cambios macroscópicos en las dimensiones espaciales de distintas fases (espontáneamente polarizadas o magnetizadas), promovidos por la aplicación de campos eléctricos o magnéticos, que suelen ser mucho más fuertes porque el acoplamiento entre los diferentes ordenamientos ferróicos puede llevarse a cabo a escala macroscópica y es, por naturaleza, un acoplamiento mecánico. El traslape de propiedades que se dan en un material de este tipo se visualiza de forma gráfica en la figura 3.

La relación que hay entre las energías magnética y eléctrica en un composito multiferróico se puede describir de manera sencilla tomando en cuenta el cambio de dimensiones:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dX} \times \frac{dX}{dH} \qquad [5]$$

donde dE/dX es el cambio de dimensión longitudinal por unidad de campo eléctrico, dXdH el análogo por unidad de campo magnético y $\alpha_{ME}$ el coeficiente de acoplamiento me(que para este caso es directo).

## Multiferróicos nanoestructurados

Una gran mayoría de los dispositivos magnetoeléctricos que se emplean en la industria hoy en día se basan en conceptos descubiertos hace aproximadamente dos siglos. A pesar de su buen desempeño y el profundo conocimiento que se ha acumulado sobre ellos, sus propiedades se ven severamente afectadas cuando sus dimensiones se reducen varios órdenes de magnitud. Con la tendencia actual de la ciencia y la tecnología hacia la miniaturización esto representa un verdadero desafío; cada vez es más necesario desarrollar dispositivos que sean capaces de convertir energía electromagnética en espacios muy reducidos —los cables y las bobi-

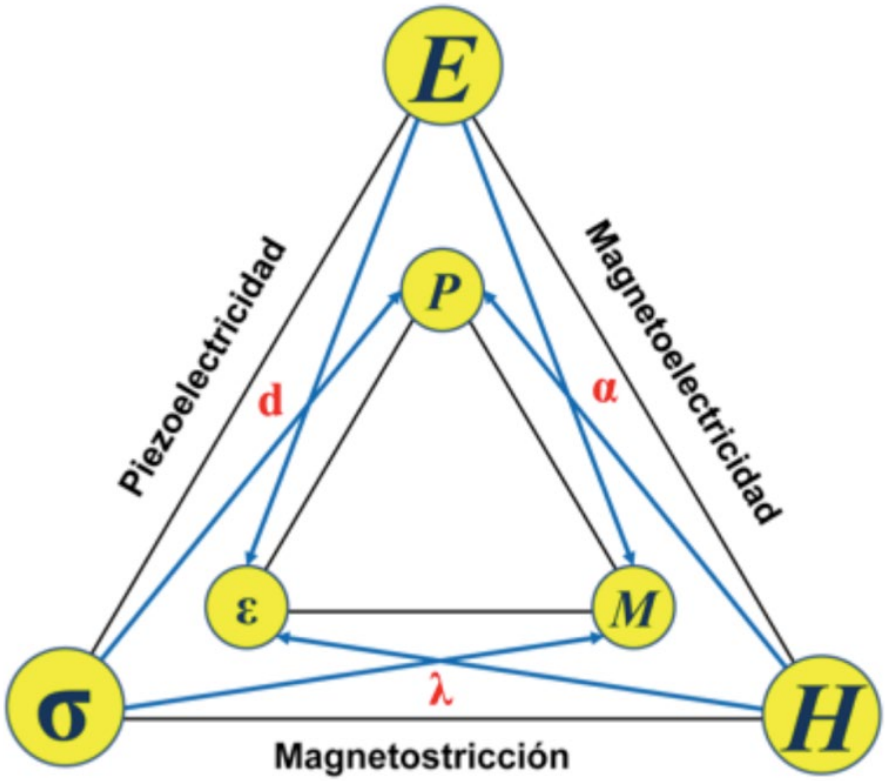



Figura 3.Producto y combinación de propiedades que se presentan en un material multiferróico. Donde d, λ y α son los coeficientes de acoplamiento de piezostricción, magnetostricción y magnetoeléctrico, respectivamente, Ey Hel campo eléctrico y magnético aplicados, Pla polarización, Mla magnetización, σ el esfuerzo mecánico aplicado y ε la elongación del material.

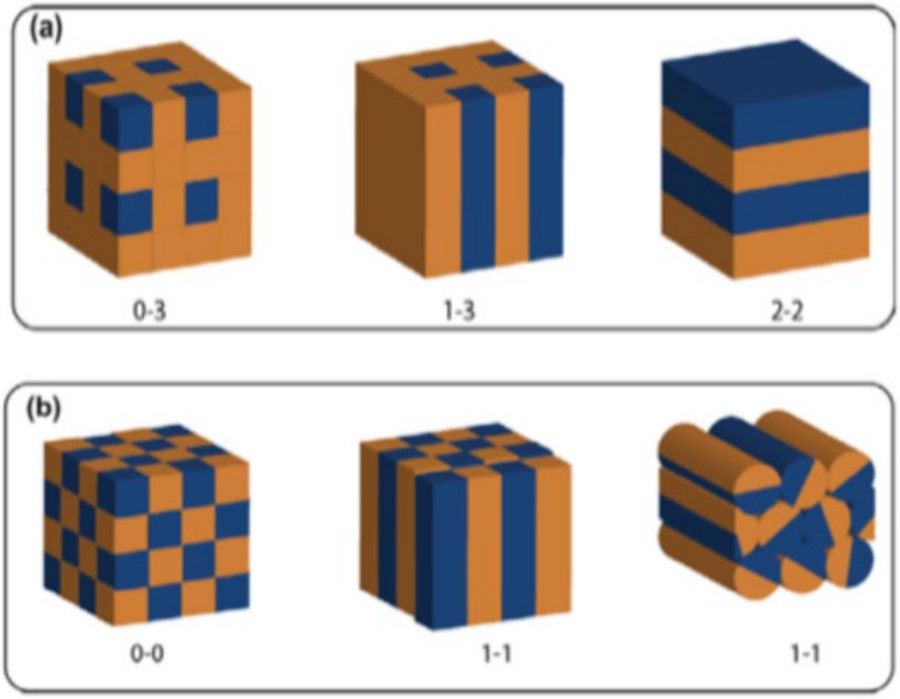



Figura 4.a) Diferentes conectividades y superficies de contacto entre fases que pueden lograrse con técnicas convencionales y b) con técnicas desarrolladas recientemente.[12]

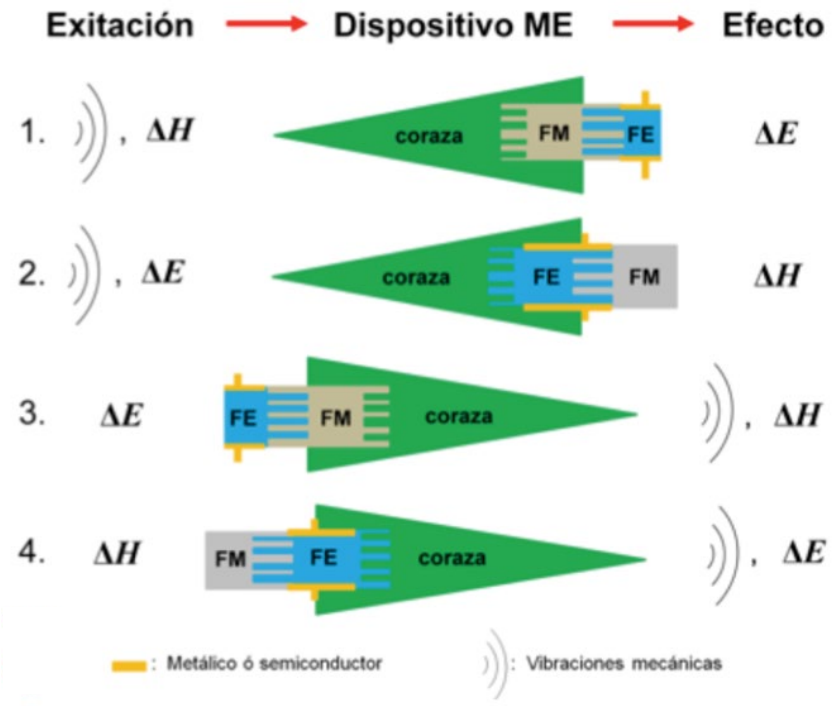



Figura 5. Diferentes diseños de dispositivos magnetoeléctricos multiferróicos, donde FM es un material ferro, ferri o antiferrimagnético y FE un material ferroeléctrico o ferroelástico.

nas clásicas de gran escala quedan fuera de las opciones—; además, en general estos mecanismos involucran grandes pérdidas de energía y están basados en modelos que no contemplan los cambios microscópicos en la estructura de los sistemas involucrados.

Los materiales multiferróicos, en este sentido, representan una alternativa para la conversión de energía en dispositivos cuyas dimensiones y funcionalidades deban desempeñarse a nanoescala, ya que permitirán transformar y manipular diferentes tipos de energía, haciendo uso de impulsos magnéticos, eléctricos o mecánicos, como el interruptor de una lámpara, en espacios reducidos, de forma amigable con el ambiente y sin involucrar cables o partes móviles que representen grandes pérdidas. Hoy es posible acoplar estructuras multiferróicas a nanoescala con diferentes conectividades (figura 4) mediante el uso de nuevas técnicas de fabricación de nanomateriales.[12-14]

En la figura 5 se ilustran diferentes tipos de dispositivos me que podrían fabricarse a macro o nanoescala, cada uno sería capaz de desempeñar múltiples funciones e intercambiar varios

tipos de energía (magnética, eléctrica y mecánica). Actualmente hay mucho interés y financiamiento en proyectos enfocados específicamente a la investigación y desarrollo de dispositivos multiferróicos nanoestructurados, cuya contribución colectiva —proveniente de millones de nanounidades ME— se traduzca en un aumento considerable de sus propiedades (figura 6).[15,16]Como resultado se vislumbran todo tipo de aplicaciones en motores, antenas, memorias, computadoras, teléfonos celulares, auriculares, sensores, actuadores, filtros de onda, etcétera.

Recientemente se han perfilado también como buenos candidatos para su empleo en sistemas de captación de energía proveniente de fuentes naturales, sin embargo, este tipo de aplicaciones aún presenta ciertas limitantes debido a la gran variabilidad de parámetros que imponen las condiciones ambientales, así como a los altos costos de manufactura que implicaría fabricar y poner a operar un sistema de este tipo. Por fortuna, el número de autores enfocados en el área va en aumento y con esto el número de investigaciones y proyectos dedicados a desarrollar nuevos dispositivos me, cada vez más pequeños, limpios, eficientes e inteligentes (figura 6).[15-18]

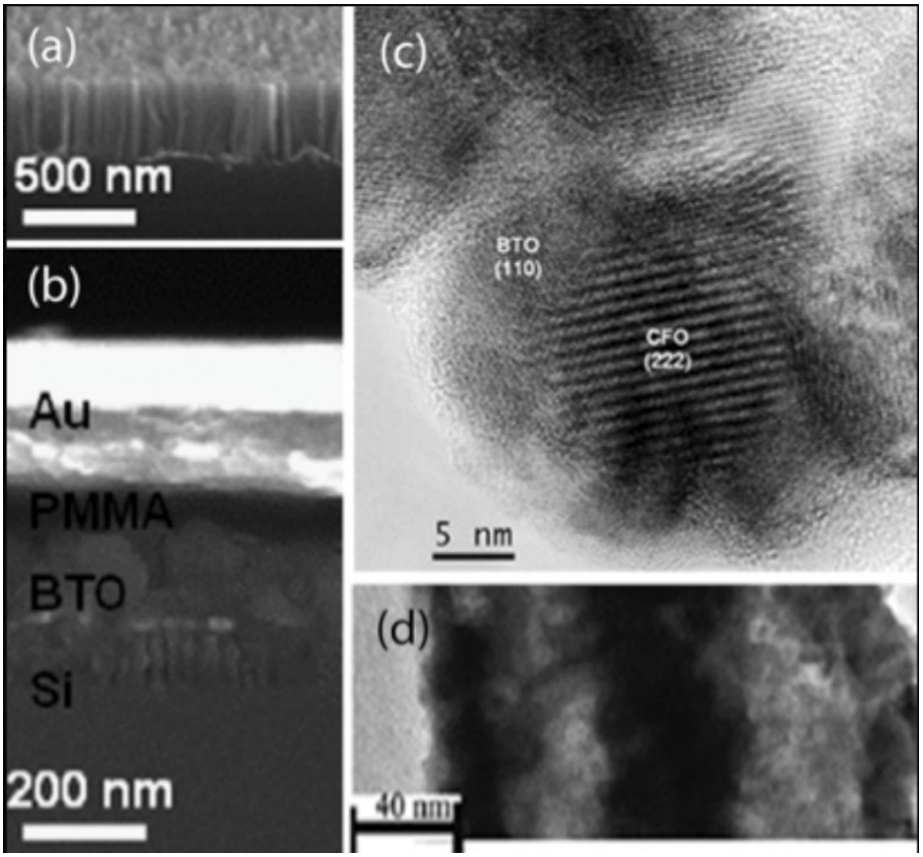



Figura 6. a) Micrografía semde una nanoestructura de hilos de silicio fabricada por ataque químico y b) la misma nanoestructura con una capa de titanato de bario y otras capas más, depositadas por métodos “mac-etch”.[16] c) Micrografía con microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (hrtem) de una nanopartícula con núcleo de ferrita de cobalto y una envolvente de titanato de bario.[14] d) Microscopía electrónica de transmisión (tem) de un nanohilo multiferróico con estructura “núcleo-envolvente” (o core-shell).[12]

## Desventajas

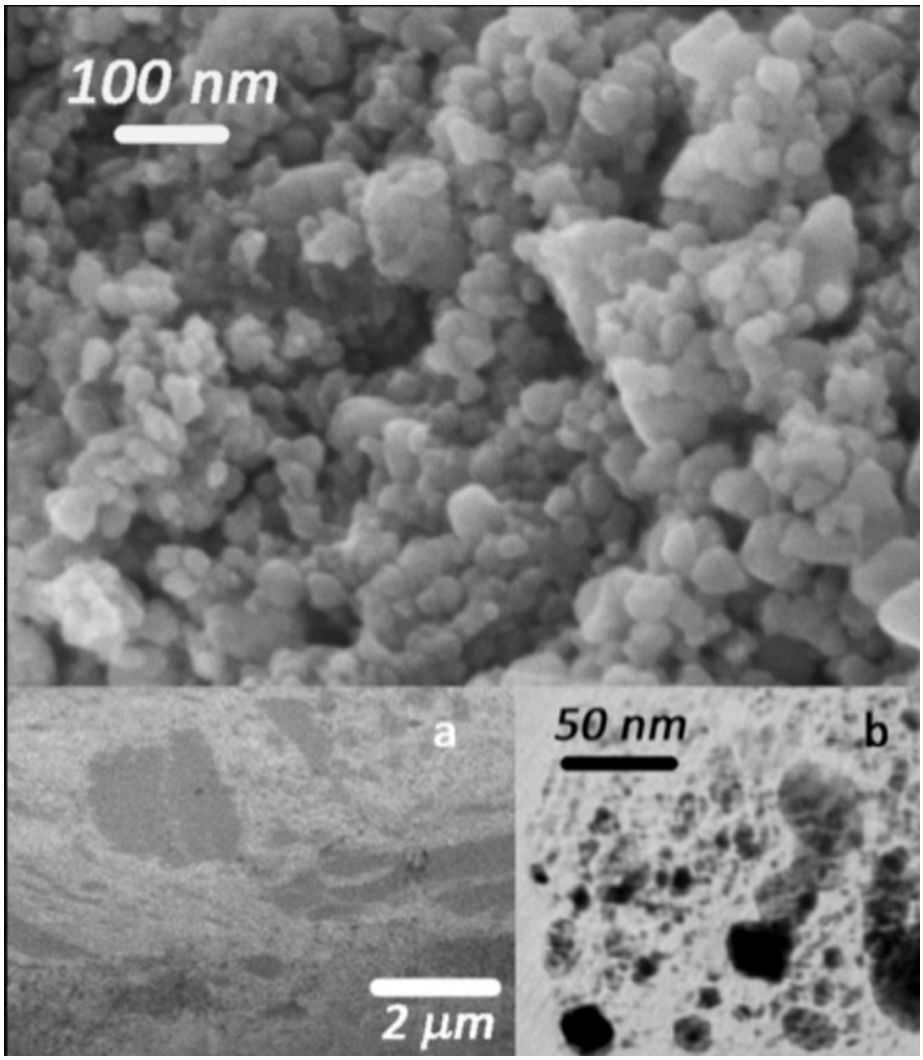
El desempeño de un material multiferróico involucra la combinación de diversos fenómenos, tanto microscópicos como macroscópicos, que a su vez dependen de variables como el tipo y la frecuencia de la fuente de excitación, así como del tipo de acoplamiento ME involucrado, que es débil en multiferróicos de una sola fase y considerablemente más fuerte en multiferróicos compositos.

A pesar de que se han comprobado experimentalmente diversos modelos teóricos que describen efectos ME,los coeficientes de

acoplamiento experimentales reportados en diferentes materiales hasta ahora son varios órdenes de magnitud más pequeños que los valores teóricos (alrededor de $1x10^{2}Vcm^{-1}Oe^{-1}$ los más grandes reportados experimentalmente[19,20]). Esto se debe sobre todo a que los efectos me ocurren en espacios de unos cuantos nanómetros, y las técnicas de obtención y fabricación actuales aún no son capaces de reproducir estos efectos a macroescala. Además, no es fácil caracterizar las propiedades magnetoeléctricas dadas las múltiples complicaciones experimentales que implica medirlas con precisión y de forma confiable, sobre todo en nanoestructuras.[14]

Las deficiencias en el acoplamiento mede algunos compositos multiferróicos generalmente están causadas por esfuerzos residuales interfaciales, que se incrementan cuando el espacio efectivo de contacto entre fases magnetostrictivas y piezostrictivas disminuye a escala nanométrica. Es posible superar este inconveniente incrementando la superficie de contacto entre las distintas fases ferróicas, una buena razón para fijar la atención en sistemas nanoparticulados, en los que el área superficial de contacto entre las partículas es varios órdenes de magnitud mayor que en sistemas en bulto e incluso que en películas delgadas (figura 4).

Otra gran desventaja que puede limitar el desempeño de los dispositivos multiferróicos y, en general, de todos los dispositivos me, son las variaciones en la energía y la frecuencia de la fuente de excitación; su posible aplicación en sistemas de conversión y captación de energía proveniente de fuentes renovables está muy ligada a este aspecto, ya que es necesario tener perfectamente caracterizadas sus propiedades en un amplio espectro de frecuencias y diferentes condiciones ambientales.




"Figura 7. (Arriba) Micrografía con microscopia electrónica de barrido (fesem) del composito de ferrita de cobalto y titanato de bario sinterizado por SPS. a) Micromaquinación de una lamela del mismo composito por medio de FIB (focused ion beam) y b) micrografía tem de una sección de la lamela obtenida.[7]

## Contribuciones del grupo

En años recientes nuestro grupo ha contribuido a la investigación en el área de los materiales multiferróicos nanoestructurados. Aquí mencionamos la obtención y caracterización de un composito multiferróico nanoestructurado conformado por nanopartículas (NP) ferromagnéticas y ferroeléctricas de $CoFe_2O_4$ y $BaTiO_3$ previamente sintetizadas con química suave y posteriormente consolidadas por sinterización controlada SPS (por sus siglas en inglés: *Spark Plasma Sintering*).[21,22]

Las nanopartículas sintetizadas por química suave (poliol) conservaron sus parámetros dimensionales por debajo de 50 nm después del sinterizado SPS (figura 7). El cuerpo sólido final mostró una densidad cercana a la teórica; el comportamiento mese caracterizó por medio de espectroscopia de impedancias con un sistema de aplicación de campo magnético a diferentes temperaturas (figura 8). Con esta técnica es posible obtener información suficiente para separar las diferentes contribuciones al comportamiento eléctrico del material en un amplio intervalo



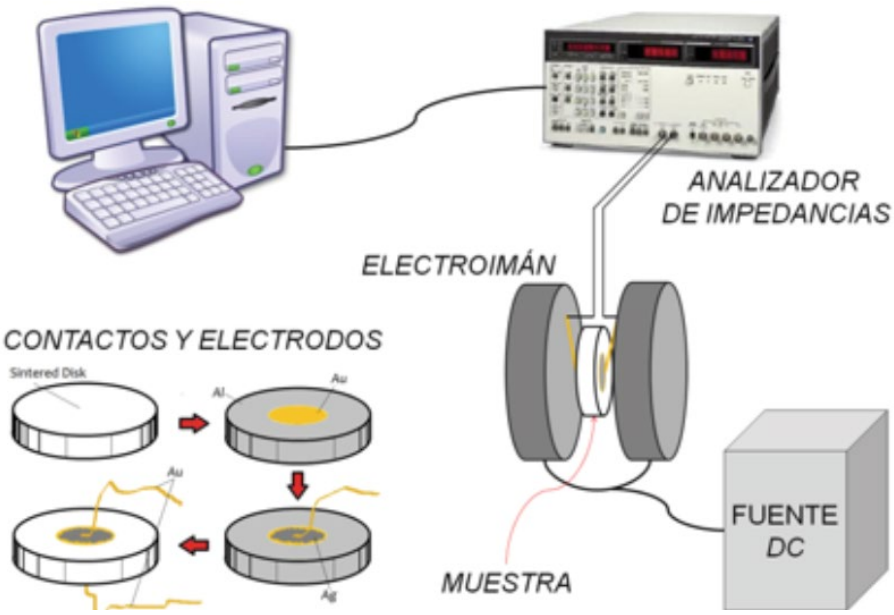



Figura 8. Diagrama de la técnica implementada: espectroscopia de impedancias bajo campo magnético

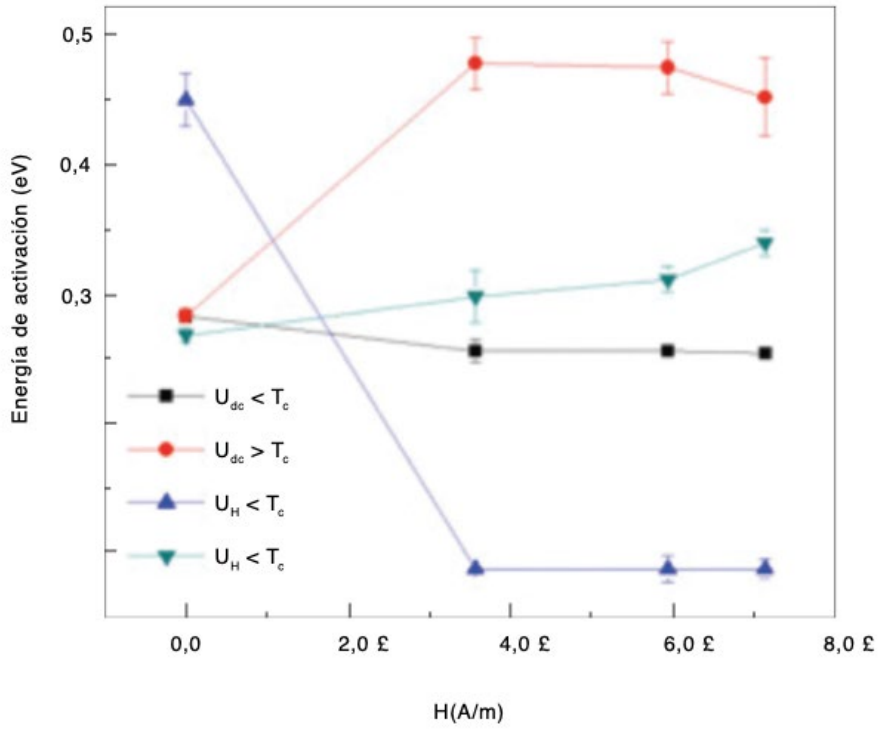



Figura 9. Energías de activación térmica de la conductividad dependiente de la frecuencia, en función del campo magnético aplicado al composito, por abajo y por encima de la $T_C$ del titanato de bario.[7]

de frecuencias y bajo distintos campos magnéticos.

El composito estudiado de esta manera mostró diferentes propiedades por debajo y por encima del campo coercitivo de la fase magnética, así como por debajo y por encima de la temperatura de Curie ($T_C$) de ferroeléctrico. Este comportamiento fue explicado en R. López Noda et al.[7]Los cambios observados en las energías de activación de los portadores de carga (figura 9) son consecuencia de los cambios drásticos que sufre la estructura magnética del composito al pasar por el campo coercitivo, así como por cambios en la estructura de bandas cuando la fase ferroeléctrica pasa por su $T_C$.

Es importante puntualizar que, al aplicar al composito un campo magnético mayor al coercitivo y antes de la $T_C$ de la fase ferroeléctrica, la energía de activación térmica para la conducción cambia de forma selectiva y se ven afectados sólo los procesos de conducción por saltos y el tipo de portadores involucrados en éstos. Tal efecto puede representar múltiples ventajas en potenciales aplicaciones ya que, si se modifica la estructura magnética de las partículas de ferrita, se pueden modificar.

## Conclusiones

El desempeño de un material multiferróico depende de la combinación de diversos factores, tanto macroscópicos como microscópicos, que pueden aumentar o debilitar la respuesta ME del material. Entre éstos podemos mencionar los más importantes: el tipo de efecto meinvolucrado (si se trata de una sola fase o un composito), la dimensionalidad del espacio efectivo en el cual se lleva a cabo el intercambio de energía (en compositos esto está determinado por la relación de conectividad entre las fases magnetostrictivas y piezostrictivas), los esfuerzos residuales presentes, así como la intensidad y la frecuencia de la fuente de excitación.

Existe una clara necesidad de desarrollar nuevos métodos y técnicas de caracterización que permitan medir de manera confiable los efectos mea nanoescala. Asimismo, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas de obtención de materiales y fabricación de dispositivos que sean capaces de reproducir de forma eficiente estos efectos a diferentes escalas, con distintos tipos de perturbaciones y bajo variadas condiciones termodinámicas.

La técnica implementada: espectroscopia de impedancias bajo campo magnético, permite estudiar los fenómenos de transporte de carga en un amplio intervalo de frecuencias, bajo distintos campos magnéticos y a diferentes temperaturas. El composito analizado de esta manera ofrece la posibilidad de manipular minuciosamente sus procesos de transporte de carga por medio de la aplicación de campos magnéticos, lo cual representa múltiples ventajas para potenciales aplicaciones.

## Bibliografía

*1 Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li y Ce-Wen Nan, "Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films", Adv. Mater.,23(2011), 1062-1087.*

*2 P. Curie, J. Physique,3(1894), 393.*

*3 I.E. Dzyaloshinski, Sov. Phys. jetp,10(1959), 628.*

*4 D.N. Astrov, Sov. Phys.jetp,11 (1960), 708.*

*5 H. Schmid, "Magnetic Ferroelectric Materials", Bull. Mater. Sci.,17-7 (1994), 1411-1414.*

*6 M. Fiebig, "Revival of the Magnetoelectric Effect", Journal of Physics. D,Applied Physics, 38, 8 (2005), R123-R152.*

*7 R. López Noda, U. Acevedo Salas, T. Gaudisson, F. Calderón Piñar, S. Ammar y R. Valenzuela, "Magnetoelectric Coupling in BaTiO3–CoFe2O4Nanocomposites Studied by Impedance Spectroscopy Under Magnetic Field", ieeeTrans. Magn.,50,11 (2014), 8002304 (1-4)*

*8 D.A. Filippov, "Theory of the Magnetoelectric Effect in Ferromagnetic-Piezoelectric Heterostructures", Physics of the Solid State, 47, 6 (2005), 1118-1121.*

*9 Z. Huanga, "Theoretical Modeling on the Magnetization by Electric Field Through Product Property",Journal of Applied Physics, 100 (2006), 114104 (1-5).*
*10J. Ryu, S. Priya, K. Uchino y H. Kim, "Magnetoelectric Properties in Composites of Piezoelectric and Magnetostrictive Materials", J. of Electroceramics,8 (2002), 107-119.*
*11 V.M. Petrov, G. Srinivasan, M.I. Bichurin y A. Gupta, "Theory of Magnetoelectric Effects in Ferrite Piezoelectric Nanocomposites", Phys. Rev. B V.,75(2007), 224407 (1-6).*
*12 S.A. Jennifer, D.S. Justin y A.K. Budi Maeve, "Prospects for Nanostructured Multiferroic Composite Materials",Scripta Materialia,74(2014), 38-43.*
*13 R. Ramesh y N. Spaldin, "Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films", Nature Materials, 6(2007), 21-29.*
*14 G. Schileo, "Recent Developments in Ceramic Multiferroic Composites Based on Core-Shell and other Heterostructures Obtained by Sol-gel Routes", Progress in Solid State Chemistry,41(2013), 87-98.*
*15 Tiberiu-Dan Onuta, Yi Wang, C.J. Long e I. Takeuchi, "Energy Harvesting Properties of All-thin-film Multiferroic Cantilevers", Applied Physics Letters,99 (2011), 203506.*
*16 M.L. Seol, J.M. Choi, J.Y. Kim, J.H. Ahn, D.I. Moon y Y.K. Choi, "Piezoelectric Nanogenerator with a Nanoforest Structure", Nano Energy, 2(2013), 1142-1148.*
*17 Mengdi Han, Quan Yuan, Xuming Sun y Haixia Zhang, "Design and Fabrication of Integrated Magnetic mems Energy Harvester for Low Frequency Applications", J. of Microelectromech. Sys.23, 1 (2014), 204-212.*
*18 H. Chiriac, M. Tibu, N. Lupu, I. Skorvanek y T.A. Óvári, "Nanocrystalline Ribbons for Energy Harvesting Applications", Journal of Applied Physics, 115 (2014), 17A320 (1-3).*
*19 Ce-Wen Nan, G. Liu, Y. Lin y H. Chen "Magnetic-Field-Induced Electric Polarization in Multiferroic Nanostructures, Physical Review Letters,94, 19 (2005), 197203 (1-4).*
*20 C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland y G. Srinivasan, "Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions",Journal of Applied Physics, 103(2008), 031101 (1-35).*
*21 U. Acevedo, T. Gaudisson, R. López-Noda, S. Ammar, S. Nowak y R. Valenzuela, "Electrical Properties of CoFe2O4-BaTiO3Nnanostructured Composites Prepared by a Combination of Chimie Douce and Spark Plasma Sintering",J. Spintronics Magn. Nanomater.,1-2 (2012), 85-90.*
*22 U. Acevedo, R. Ortega, R. Valenzuela, T. Gaudisson, S. Ammar y S. Nowak, "Magnetic Properties of Ferrite-Titanate Nanostructured Composites Synthesized by the Polyol Method and Consolidated by Spark Plasma Sintering", J. Appl. Phys.,113, 17 (2013), 17B519 (1-3).*

Fernando Castillo, El puente del Sifón. o⁄s (detalle). N° 15 MA

# Espumas metálicas y sus aplicaciones

Gabriel Ángel Lara R. Ignacio A. Figueroa Vargas, Omar Novelo Peralta, Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM

laragab@unam.mx

Las espumas metálicas representan una nueva clase de materiales que pueden ser utilizados en una gran cantidad de nuevas aplicaciones debido al conjunto de propiedades interesantes que poseen, tanto estructurales, térmicas y acústicas. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son desarrolladas en la industria automotriz y aeronáutica, donde las propiedades estructurales de las espumas metálicas tales como su capacidad de absorción de energía, colapso plástico a esfuerzo constante y su resistencia mecánica, las convierte en materiales candidatos para la fabricación de diversos componentes estructurales ultraligeros aprovechando sus propiedades de amortiguamiento mecánico. Lo anterior, permitirá construir vehículos más ligeros, obteniendo, entre otros beneficios, la reducción de consumo de combustible y emisiones contaminantes [1,2].

En los últimos años en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se han realizado diversas investigaciones, que se han enfocado en el diseño de nuevos procesos de producción para las espumas metálicas, principalmente de aluminio y magnesio [3-5], mismos que permitan obtener características definidas de las celdas mediante el control del proceso, de manera que se puedan producir en serie espumas con una estructura homogénea y uniforme; disminuyendo su costo de producción.

## 1. Definición de espuma metálica.

Un sólido celular es aquel que está compuesto por una red interconectada de brazos o platos, que forman bordes y caras de lo que será definido como celda, la cual es el espacio volumétrico acotado por los elementos mencionados. Un arreglo celular puede ser bidimensional o tridimensional, figura 1. Este último caso, es definido como espuma [1].

El material sólido que constituye a un material celular tridimensional o espuma puede ser de varios tipos: polimérico, de un material metálico o cerámico. Por lo tanto, su descripción y nomenclatura también dependerá del tipo de material con el que sea fabricada la espuma [1].

Es entonces, que las espumas metálicas son materiales celulares (Figura 2), cuya fracción de sólido está constituida por un metal o aleación. Dada su naturaleza celular, llegan a presentar un conjunto de propiedades totalmente diferentes a las de un sólido convencional, como por ejemplo mayor rigidez, amortiguamiento mecánico, alta transferencia de calor, aislamiento acústico de alta eficiencia, lo an-

Figura 1 (a). Espuma metálica de aluminio

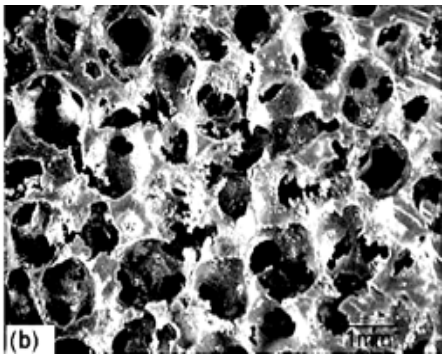



Figura 1 (b) Arreglo celular correspondiente a una espuma tridimensional de celdas (poro) abierto [3].

Figura 2. Espumas de aluminio obtenidas por el método de infiltración [4].

terior presentando una muy baja densidad relativa y, por ende, un bajo peso del componente o artefacto, lo que permite generar todo un nuevo campo de aplicaciones [1,5].

## 2. Métodos de fabricación de las espumas metálicas.

Las espumas metálicas pueden ser obtenidas a partir de un metal puro o de una aleación y formar una estructura de poros abiertos o de poros cerrados. Los métodos de fabricación de las espumas metálicas se pueden clasificar en función del estado físico en el que el metal es procesado. Por ello, se definen en cuatro familias de procesos diferentes como se enuncian a continuación (ver figura. 3):

- A partir de metal líquido.
- A partir de una solución de iones de metal.
- A partir de metal sólido en forma de polvo.
- A partir de vapor de metal o compuestos metálicos gaseosos.

## 3. Campo de aplicación de las espumas metálicas.

Como ya se ha mencionado, las espumas metálicas, por ser materiales de tipo celular, presentan un conjunto de propiedades y características de gran interés para diversas aplicaciones ingenieriles, tales como propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y acústicas.

Las propiedades de las espumas metálicas dependen en gran medida de su densidad, así como del tamaño, la distribución y la morfología de sus poros. Por lo tanto, el tipo de porosidad (el cual está relacionado directamente con la distribución del material sólido alrededor del mismo e indirectamente con la cantidad de poros, su forma y tamaño) de una espuma es uno de los factores determinantes para su utilidad en una determinada aplicación. En la figura 4, se presenta la relación entre el tipo de porosidad de las



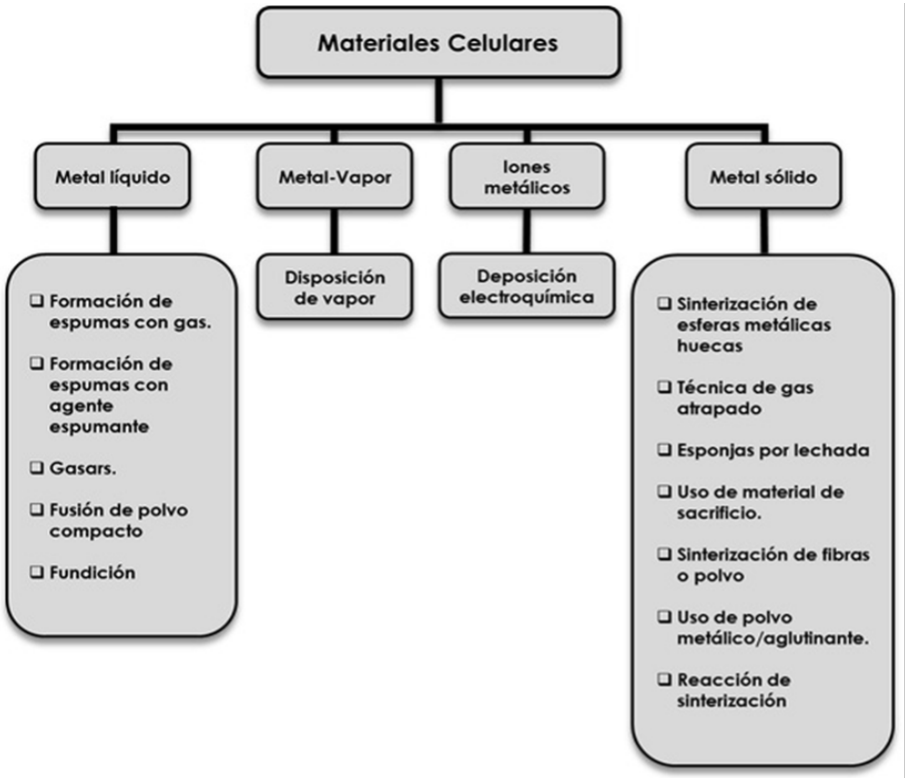



Figura 3. Métodos de fabricación de espumas metálicas [2]

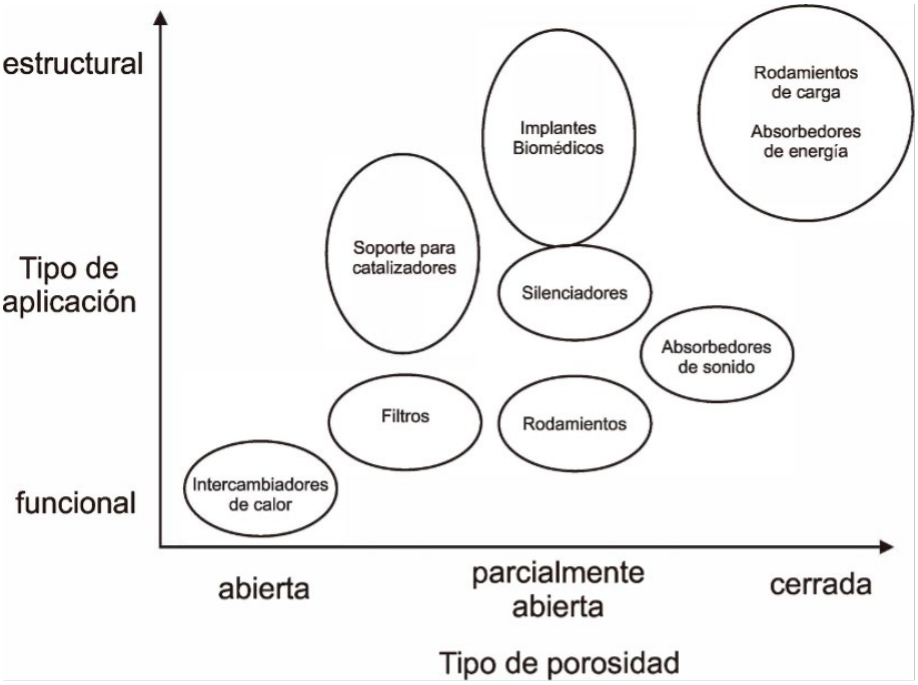



Figura 4. Diagrama de relación entre tipo de porosidad y tipo de aplicación para espumas metálicas [2].

espumas y las aplicaciones correspondientes.

## 3.1 Aplicaciones estructurales.

En la industria automotriz, la aplicación de las espumas metálicas –principalmente de aluminio- se enfoca en los siguientes rubros: Componentes para construcción ligera, absorción de impactos, así como elementos para reducción de ruido y control de calor.

En el primer caso, el factor más crítico es la obtención de una alta rigidez con respecto a la masa del componente; lo cual permite asegurar reducción de peso sin afectar la estructura del vehículo. Empleando espumas metálicas, esto se consigue por medio de la construcción de paneles compuestos de una estructura porosa central, rodeada por dos paneles sólidos, creando una estructura tipo sándwich (ver figura 5). Para estos componentes, es necesaria la realización de un diseño para definir el espesor de las placas y la densidad de la espuma necesaria para obtener una elevada rigidez manteniendo un bajo peso. Por ejemplo, para un componente poroso con una quinta parte de material sólido respecto al mismo componente, pero fabricado totalmente de material sólido, se predice presentará una rigidez 5 veces mayor. Naturalmente, conforme mejores sean las espumas y menores los defectos de las celdas, puede esperarse mayor rigidez y modulo elástico. Por este último motivo, el uso de espumas metálicas en paneles estructurales debe competir con estructuras convencionales con distribución de masa optimizada y realizadas por modelamiento 3D. Sin embargo, las espumas resultan una alternativa contundente debido a que son más fáciles de manufacturar [4].

## 3.2 Componentes para absorción de energía.

La absorción de energía es un importante campo de aplicación para las espumas metálicas, debido a que estas pueden alcanzar grandes deformaciones al ser sometidas a un régimen de esfuerzo constante, siendo un aspecto crucial para los componentes mecánicos diseñados para absorber energía mecánica por deformación. Estos componentes deben cumplir con las siguientes características:

• Comportamiento cuasi-rectangular de la curva esfuerzo deformación (largas deformaciones a un

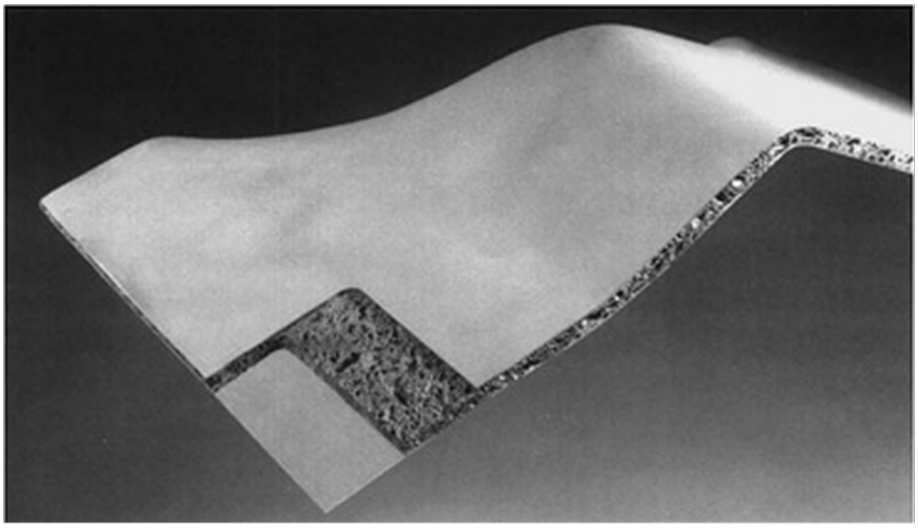


Figura 5. Panel estructural tipo “sándwich” con núcleo constituido por una espuma metálica de aluminio y rodeado por una hoja de aluminio sólido [2].

esfuerzo cuasi constante) presentando fluencia y endurecimiento sólo después de que el esfuerzo permisible haya sido alcanzado.

• Alta capacidad de absorción de energía por volumen o por unidad de masa (Eficiencia de absorción).

• Capacidad de absorción isotrópica, de manera que el componente absorba la misma cantidad de energía sin importar la dirección del impacto.

Dentro de las investigaciones realizadas, se ha encontrado que las espumas homogéneas de aluminio pueden presentar propiedades de absorción adecuadas, ya que suelen presentar elevadas deformaciones sin incremento del esfuerzo (régimen de deformación a esfuerzo cuasi- constante ó “plateau” largo); aunque llegan a presentar un incremento residual de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación. Su comportamiento es por lo general isotrópico, a menos de que el método de fabricación genere anisotropía.

La mayoría de estas aplicaciones, emplea el uso de paneles densos para rodear el núcleo de tipo celular, ya que además de mejorar la resistencia a la corrosión, estos aumentan la capacidad de absorción energía. Estos componentes pueden emplearse en estructuras que se someten a cargas axiales [1].

En el campo aeronáutico, las aplicaciones estructurales son muy similares a las ya mostradas para la industria automotriz, donde el objetivo principal es la sustitución de costosas estructuras tipo panal (honeycomb, figura 6) por paneles de espumas de aluminio, manteniendo el desempeño de la estructura y disminuyendo su costo. Otra ventaja de los paneles de espumas de aluminio es que permiten dar soporte para la construcción de materia-



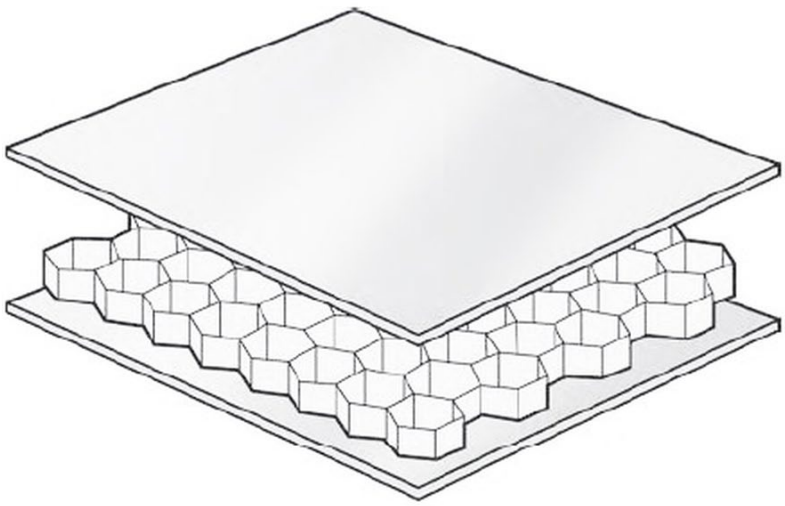


Figura 6. Estructura tipo panel (honeycomb).

les compuestos (compositos), sin tener que recurrir a aglutinantes para su formación. Además, estos paneles pueden ser construidos en complejas formas 3D, a diferencia de las estructuras tipo panal, las cuales están disponibles solo de formas planas. Estas estructuras con espumas metálicas, además de aluminio, pueden estar constituidas por otras aleaciones base titanio o base magnesio. Otras aplicaciones potenciales, son la construcción de componentes estructurales para turbinas (para mejorar rigidez y amortiguamiento de vibraciones) [2].



## 3.3 Control de ruido.

A pesar de que este campo se centra en las espumas poliméricas, existe un gran potencial para el uso de las espumas metálicas para el control de ruido. Esto debido a que su capacidad para absorber vibraciones, lo cual amortigua la transmisión de ondas de sonido. A su vez, dado su menor módulo elástico con respecto a un sólido, la frecuencia de resonancia, de la estructura o el cuerpo, se mueve hacia valores bajos; además la superficie de la espuma (sobre todo espumas interconectadas por pequeños canales) tiende a provocar una interferencia destructiva.

## 3.4 Aislamiento acústico y térmico.

El aislamiento acústico y térmico es un gran campo de aplicación en la industria automotriz, ya que los componentes utilizados para estos fines deben ser resistentes al calor y soportarse a sí mismos. En este rubro, las espumas metálicas de aluminio no son consideradas como aislantes acústicos altamente eficientes, sin embargo, ofrecen un desempeño suficiente, además de que son resistentes al calor de la aplicación (“paredes de fuego” en el compartimiento del motor de un automóvil) y se soportan a sí mismas sin la ayuda de un sujetador.

Por lo tanto, el control de la porosidad durante la fabricación de una espuma es un aspecto fundamental, ya que el proceso empleado deberá garantizar, principalmente, la homogeneidad de la estructura porosa, de manera que las propiedades tengan un comportamiento altamente isotrópico.

Además de las aplicaciones mencionadas en el área mecánica, las espumas metálicas tienen una amplia gama de aplicaciones en función del tipo de metal con que se fabrican, el tipo de poro abierto o cerrado, y el tipo de proceso de fabricación, abriendo así un gran campo de aplicaciones en diferentes áreas de la ingeniería, algunos ejemplos que se pueden mencionar son los siguientes: filtros para captura de CO2, soportes de catalizadores, intercambiadores de calor, silenciadores, etc., las cuales que se basan en la gran interface de área superficial de las espumas de celda abierta.

## Conclusiones.

Debido a que en el país existe un gran número industrias que trabajan con aluminio y magnesio, resulta atractiva la inversión en el rubro de las espumas metálicas por parte del sector empresarial. A nivel académico, se está despertando el interés en la investigación de estos materiales. Con base a lo anterior, en la presente publicación se abordó en forma muy general los aspectos más importantes en la producción de espumas metálicas. Dentro de los temas más importantes que se mencionan en esta obra fueron; los métodos de fabricación de estos materiales, y

las principales aplicaciones. Cabe mencionar que existen otros puntos a considerar dentro de esta área del conocimiento, como son: las propiedades mecánicas, térmicas, acústicas, químicas, etc., sin embargo, esto temas serán tratados en una próxima publicación.

## Agradecimientos.

Los autores agradecen a Adriana Tejada, Gerardo Aramburo, Sergio García, Alberto López V., Juan Manuel García, y Carlos Flores por el apoyo técnico para el desarrollo de las investigaciones. El presente trabajo fue realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME: PE103416.

# Bibliografía

*1*] M. Ashby, L. Gibson. Cellular solids structure and properties. Cambridge solid state science series, 2nd edition. Inglaterra,1997.

*[*2] J. Banhart. Manufacture, characterisation and application of celular metals and metal foams. Progress in Materials Science. Vol. 46, (2001); 559-632.

*[*3] J.O. Osorio-Hernández, M.A. Suarez, R. Goodall, G.A. Lara-Rodríguez, I. Alfonso, I.A. Figueroa. Manufacturing of open-cell Mg foams by replication process and mechanical properties. Materials and Design. Vol:64, (2014); 136–141

*[*4] Oscar David Molina Ramírez. Caracterización microestructural y mecánica de espumas metálicas de aluminio fabricadas por un nuevo proceso de infiltración. Abril 2015. Grado maestría. Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.

*[*5] J. H. Cadena, I. A. Figueroa, M. A. Suarez, O. Novelo-Peralta, G. González, G.A. Lara-Rodríguez, I. Alfonso. Production of Al foams using the SDP method: Processing parameters and introduction of a new sintering device. J. Min. Metall. Sect. B-Metall. Vol. 52. (2016); 47 – 52.

Miguel Reina, Collage, grabado. N° 19 MA

# Transformación espontánea de películas metálicas a nanopartículas soportadas en polímeros multifuncionales

Lizeth Avila-Gutiérrez, Olivia Hernandez-Cruz, Josué E. Romero-Ibarra, Gonzalo González[1], C. Alejandro Ibañez- Pinacho, Mikhail G. Zolotukhin.
IIM UNAM, 'Instituto Nacional de Geriatría,
Centro de Investigaciones de Óptica

lavilag@inger.gob.mx.
jeromero@iim.unam.mx

En los ultimos años la nanociencia la nanotecnología han cobrado gran interés, ya que ambas disciplinas estudian las propiedades fisicas y químicas que presentan los materiales. Para el estudio y el entendimiento de estas áreas es importante contar con herramientas que permitan visualizar información directa o indirctamente de los materiales a escalas nanométricas, tales como; la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía elctrónica de transmisión (TEM) la difracción de rayos X (DRX), este. Sin embargo, lo Interesante no es sólo contar con herramientas que nos permitan "ver" a escalas muy pequeñas, sino tener un entendimiento y una visón de cómo se modifican las propiedades de los materials. Esto con el propósito de diseñar, crear y emplear materiales que permitan avanzar en el desarrollo del entendimieno de los nanomateriales, sus teorias e implicaciones en la tecnología.

También se sabe que los modelos dela mecánica clásica no son suficientes para el entendimiento y el estudio a nivel nanométrico, poro cuales necesario considerar las leyes de la mecánica cuántica [1]. Teniendo en cuenta esta consideración, se pueden emperar a estudiar los nanomateriales y comprender que cambian sus propiedades físicas y químicas través de su alta energía superical, composición, ordenamiento, forma, entre otras características.

## Nanopartículas y nanocompuestos

Existen diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas (NP), que se pueden agrupar en dos categorías [2,3]:

•*Top-down*: Esta categoría consiste en la reducción fisica o química del tamaño del material hasta una escala nanométrica. En su mayoría por procesos fisicos como molienda con molinos de alta eficiencia y algunos métodos químicos como: la evaporación termica, preparación de clúster gaseosos e implantación de iones.

•*Bottom-up*:En esta categoría eres una sintesis de nanopartículas mediante el ensamble de unidades más pequeñas en fase gaseosa o solución. A partir de la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguido de una agregación controlada de los átomos metálicos.

Es importante considerar que las nanopartículas cuentan con una alta energía supericial, por lo que es necesario estabilzarlas para evitar la aglomeración de las mismas. Normalmente se hace con tenso-activos y estos pueden influir en las propiedades de las mismas.

Por otro lado, los nanocompuestos abarcan uno extensa variedad de sistemas, hechos a partir de distintos materiales orgánicos o inorgánicos a escala nanométrica. Las propiedades ópticas, electrónicas, ,agnéticas y catalíticas de los nonocompuestos, pueden ser controladas cambiando: el tamaño de las nanopartículas, su naturaleza químicia, su forma, su distribución y el material con el que están hechos (silicato o metales). Existen cuatro categorías de nanocompuestos, según su tipo de matriz: cerámicos, metálicos, híbridos y poliméricos.

Los nanocompuestos poliméricos se caracterizan por una dispersión de las nanopartículas homogéneas al interior de una matriz polimérica. Actualmente existen muchos nanocompuestos poliméricos con nanoparticulas, derivados de

metales de transición, como el oro, los óxidos de hierro, el dióxido de titano, el óxido de zinc o el paladio, que se están aplicando en diversas investigaciones en catálisis, transferencia energética y en la medicina [4].

En la medicina resulta de gran interés las aplicaciones con nanopartículas de oro (AuNP) [5], debido a la gran variedad de usos en las áreas de diagnostico, terapia e inmunología. En el área de diagnóstico las nanopartículas son utilizadas para la identificación de agentes químicos y biológicos. En el área de terapia, para la liberación de medicamentos, radioterapia, terapia fototérmica, terapia fotodinámica, y en inmunología como biosensores. De la misma forma, los nanocompuestos con nanopartículas metálicas de oro han demostrado ser candidatos prometedores debido a sus propiedades, su biocompatibilidad y facilidad de síntesis (6-9]

Estudios recientes han demostrado que el uso de nanocompuestos con mezclas físicas de AuNP y componentes orgánicos e inorgánicos sobre una matriz, son de bajo costo y de fácil preparación en comparación con los métodos químicos. Sin embargo, estos producen resultados poco alentadores debido a la poca estabilidad de las nanopartículas con el material. Por ello se busca contar con un método eficiente de preparación de NP en polímeros multifuncionales, que excluya la presencia de agentes reductores y estabilizantes e incremente la posibilidad de aplicaciones biomédicas (10-12] . Investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM han desarrollado un método de síntesis (polihidroxialquilación catalizada por superácidos) que permite la obtención de polímeros con diversas arquitecturas, alto peso molecular y excelentes propiedades térmicas y de solubilidad, a partir de compuestos carbonílicos y compuestos aromáticos en un solo paso de reacción. Además, presenta la ventaja de ser tolerante a distintos grupos funcionales como aminas, oximas, halogenuros de alquilo, ácidos carboxílicos, entre otros; y dependiendo de las especies reactantes es posible llevar a cabo la síntesi s de polímeros a temperatura ambiente y en condiciones suaves de acidez (13]. Derivado de lo anterior, es posible obtener polímeros multifuncionales que contengan varios grupos funcionales en la cadena polimérica principal.

Este tipo de polímeros multifuncionales, favorecen el acoplamiento y la estabilización de las NP con los polímeros, sin la presencia de estabilizadores y reductores (14]. Y es posible procesarlos como nanofibras con la técnica de electrohilado, o como películas delgadas con la técnica de *spin- coating*.

## Nuevo fenómeno de interfaz de metal polímero multifuncional

Estudios desarrollados en el Instituto de Investigaciones en Materiales, han demostrado que nanofibras de polímeros multifuncionales, como el poli[[l,1':4',1"-terfenil]-4,4"-diil (2- bromo-1-carboxietilideno)] (PTBC), pueden funcionar exitosamente como plataformas de acoplamiento y de estabilización de nanopartículas metálicas. La técnica de pulverización catódica permite controlar espesor de oro que se puede depositar sobre la muestra, después de la pulverización, las fibras presentan un cambio de tonalidad de gris a rosado con el paso del tiempo.

La figura 1 corresponde a la muestra después de haber realizado la pulverización catódica sobre las

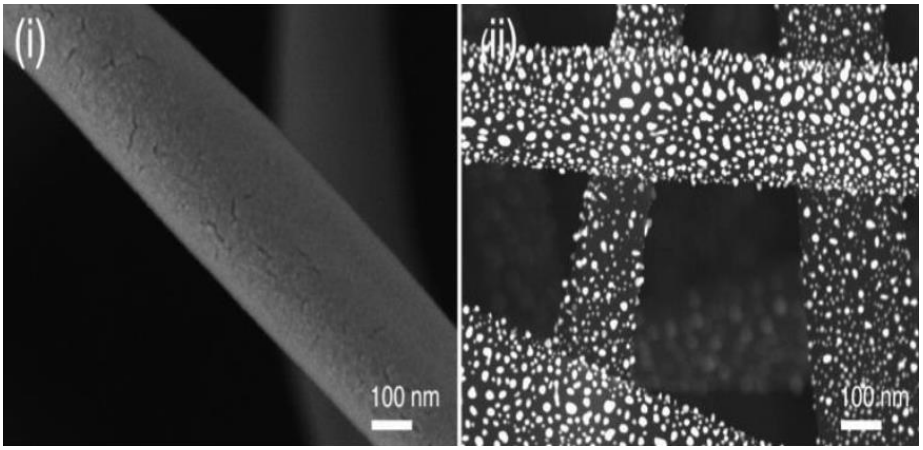



Figura 1. Micrografías de SEM (x100,000) de fibras de PTBC con película de 3 nm de espesor de Au. (i) Fibras después del depósito. (ii) Micrografía de la misma muestra 2 semanas después[14].

fibras de PTBC (i), esa misma muestra se analizó dos semanas después con SEM y se observó la formación de AuNP (ii) sobre las fibras del material.

Hay que hacer notar que la transformación ocurrió de manera espontánea y a temperatura ambiente, y el fenómeno de transformación de películas delgadas de metales en superficie a nanopartículas es conocido que ocurre a temperaturas elevadas o posterior a termo-tratamientos.

La presencia de nanopartículas de oro se confirmó mediante espectroscopía de UV-Visible, difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía de rayos X (SEM-EDS). Los espectros de absorción de UV- visible después de la pulverización catódica mostraron un pico importante aproximadamente en 700 nm, que corresponde a la absorción de la película de Au . Dos horas después se obtuvo el espectro de absorción de la misma muestra y se identificó un pico en 550 nm, característico del plasmón de superficie de las nanopartículas de oro . A través de TEM se caracterizaron las AuNP sobre las fibras de PTBC, la figura 2 muestra la micrografía de una nanopartícula de Au sobre una nanofibra y la identificación de tres planos cristalográficos: zona A (i-ii), zona B (iii) y zona C (iv). En estas tres zonas se identificaron los parámetros de red cuyo grupo espacial es Fm3m (225) que pertenece a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT).



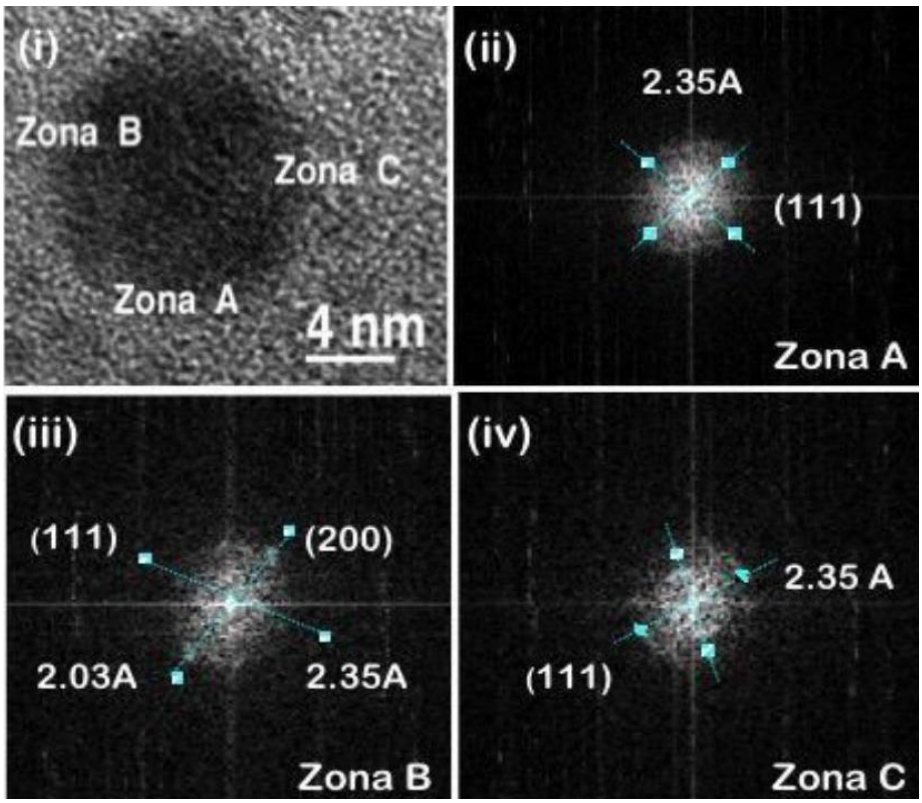



Figura 2 (i) Micrografía de TEM de una partícula de Au sobre las fibras de PTBC. FFT de tres planos identif icadas. (ii) Zona A (iii) Zona B y (iv) Zona C.

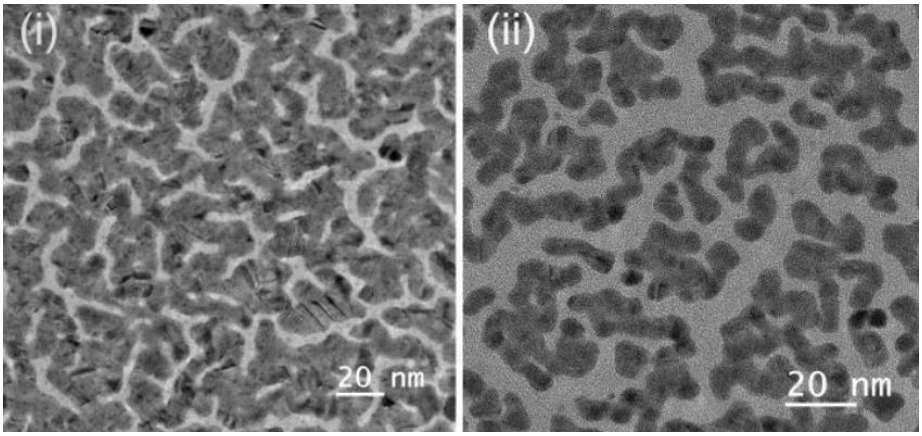



Figura 3 Micrografía de TEM (i) Cinética en películas de PTBC de 1 nm de espesor de Au. (ii) Pelícu la 24 hrs. Después



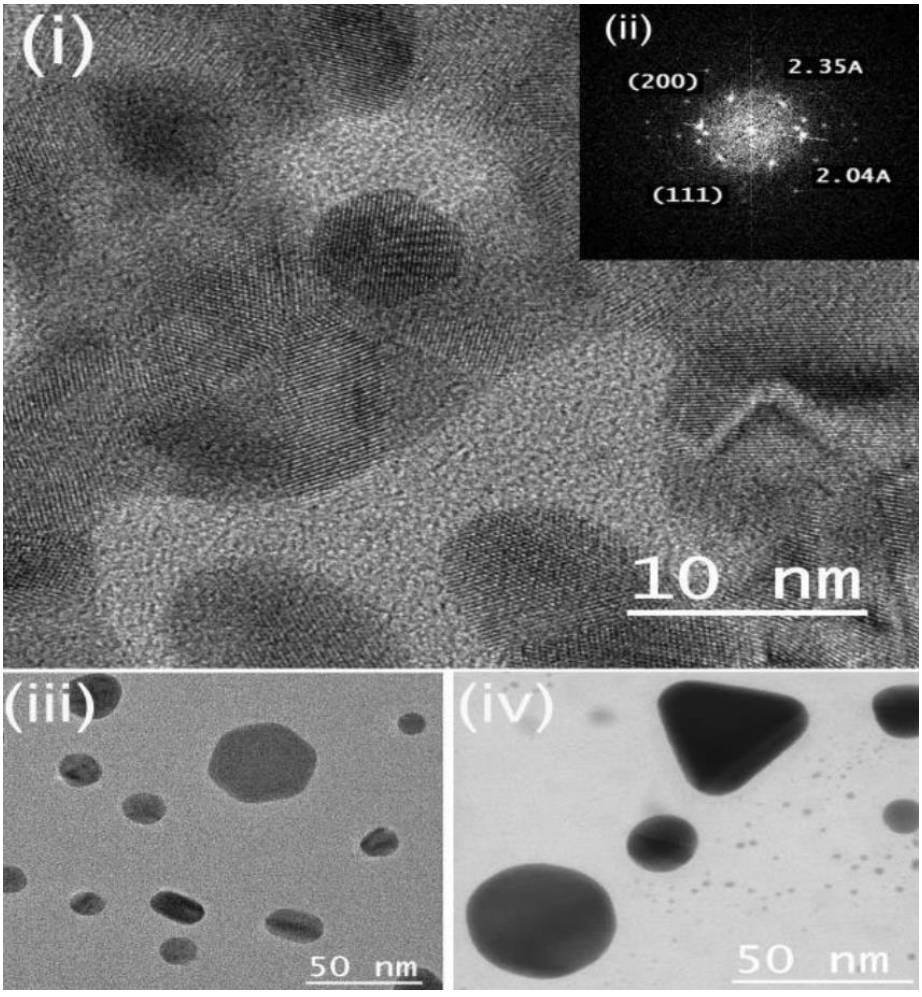



Figura 4 (i) Micrografía de TEM fenómeno de cristalización en partículas de Au. (i i) FFT de nanopartículas de Au . (iii) Tamaños de las nanopartículas (iv) Formas de las nanopartículas .

Este mismo fenómeno de transformación espontánea de películas delgadas de metales en superficie a nanopartículas se estudió en películas de PTBC, el cual ocurre de manera similar que, en las fibras, pero es más lento.

Con la técnica de transmisión convencional (C-TEM) se evaluó el fenómeno de redistribución en función del tiempo (de la película de oro a nanopartículas de oro), sobre las superficies de las fibras y películas de PTBC, fenómeno similar al dewetting, descrito en la literatura como la ruptura de una película delgada que se agrupa en forma de gotas del metal sobre la superficie del sustrato.

Se realizaron las cinéticas sobre películas de PTBC con diferentes espesores de oro (1, 3, 5, 7 y 10 nm). En la figura 3 se puede apreciar la cinética que corresponde a 1 nm de espesor, a las 0hrs (i) y a las 24hrs (ii) después de la pulverización catódica, se puede observar el fenómeno de dewetting, que también ocurrió para los demás espesores.

Durante el proceso de transformación de película delgada a AuNP se pudieron apreciar cambios de tamaño y morfología en el oro. En la Figura 4 se obser-

van nanopartículas de oro (i) con un arreglo cristalino que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras [FCC (ii)] . Estas nanopartículas de oro pueden tener diferentes tamaños desde 10 nm hasta 50 nm (iii) y diversas geometrías: triángulos, hexágonos o barras (iv) dependiendo de la etapa del proceso.

## Conclusión

Esta es la primera vez que se observa la transformación directa de películas metálicas a nanopartículas sobre polímeros multifunciona les, presentando importantes ventajas respecto a los métodos desarrollados hasta el momento, como son:

1) Alta pureza de las nanopartículas metálicas, 2) control de la forma, el tamaño y la separac ión entre partículas, 3) las nanopartículas formadas están libres de compuestos químicos residuales (precursores, estabilizantes, agentes reductores, etc.), 4) capacidad de controlar la velocidad de la transformación mediante la plastificación de la matriz polimérica. El uso de polímero no plastificado permite una transformación completa en menos de 2 hrs, mientras que la plastificación polimérica disminuye la velocidad de transformación, 5) La estabilidad a largo plazo de las nanopartículas en las muestras con soporte de polímero y 6) la fácil manipulación de las nanopartículas como soporte de polímero.

Si bien este trabajo se centró en el fenómeno de transformación de películas delgadas de oro a nanopartículas, se espera un comportamiento similar para otros metales como plata y cobre, lo que incrementa las oportunidades de construcción de nuevas nanoestructuras complejas con polímeros multifuncionales.

## Bibliografía


1. Pan khurst Q A, Connolly J., Jones SK. and Dobson J. Appl ications of magnetic nanoparticles in biomedicine J. Phys. O: App. Phys. 36 (2003), R-167-R181.
2. Herizchi R., Abbasi E., Milani M., Akbarzadeh A. Current methods for synthesis of gold nanoparticles. Art. Ce//, Nanomed. Biotech. 44 (2014), 1-7.
3. Yoshokiyo H., Onish i K., Nishikawa K. Effects of sputtering conditions of formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. RSC Advance. 1 (2011), 1815-1821.
4. Rangareddy P, Mohanaraju K., Subbaramireddy N. A Review on Polymer nanocomposites: Monometallic and Bimetal lic Nanoparticles for Biomedica l. Optica l and Engineering Applications. Chem. Sci. Rev. Lett. 1 (2013), 228-235.
5. Ostdiek A.M., Ivey J.R., Grant D.A., Gopaldas J., Grant S.A. An in vivo study of a gold nanocomposite biomateria l far vascular repair. Biomateria/s, 65 (2015), 175- 183.
6. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical application: recent advances and perspectives. Chem. Soc. Rev. 41 (2012), 2256-2282.
7. Da raee H., Eatemadi A., Abbasi E., Fekri Ava l S., Kouhi M ., Akba rzadeh A. Aplication of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery. Artif Ce// Nanamed. & Biatech. 44 (2016), 410-422.
8. Shah M., Badwai k V. Biological Applications of Gold Nanoparticles. J. Nanasci. Nanatechnal. 14 (2014), 344-362.
9. Zhang X. Gold Nanoparticles: Recent Advances in t he biomedical Applications. Ce// Biochem. Biophys. 72 (2015), 771-775.
10. Shevach M., Fleischer S., Shapira A. and Dvir T. Gold Nanoparticles-Decellula rized Matrix Hybrids for Cardiac Tissue Engineering. Nana Lett. 14 (2014), 5792-5796.
11. Dvir T., Timko P. Brighman D., Na ik S., Karajanagi S., Levy O. Na nowired Three-d imensional cardiac patches. Nat. Nanatechnal. 6 (2011), 720-725.
12. Shevach M., Maoz B., Feiner R., Shapira A., and Dvir T. Nanoengineering gold particle composite fibers for card iac t issue engineering. J. Mater. Chem. B. 1 (2013), 5210-5217.
13. Hernández-Cruz O., Zolotukhin M.G., Fomine S., Alexandrova L., Agui lar- Lugo C. High-Tg Functional Aromatic Polymers. Macromo/ecu/es. 48 (2015), 1026-1037.
14. Hernández-Cruz O., Avila-Gutierrez L., Zolotukhin M.G., Gonzalez G., Monroy B.M., Vera-Graziano R., Romero-lba rra J. E., Novelo-Peralta O., Massó Rojas F.A. Spontaneous, Solvent-Free, Polymer-Templated, Solid- Solid Transformation of Thin Metal Films into Nanoparticles. Nano Lett., 16, (2016), 5420-5427

# Un acercamiento a la Nanoescala

José Alberto Ruiz Gayosso y Yareli Rojas Aguirre
Facultad de ciencias UNAM - Instituto de Investigaciones en materiales UNAM.

albertoruiz@ciencias.unam.mx
yareli.rojas@materiales.unam.mx

## Resumen

En la actualidad, la palabra nano ha adquirido gran popularidad debido a la creciente expectación que generan términos como el de nanotecnología o nanomateriales. Sin embargo, aunque existe una idea generalizada acerca de estos términos que involucra la creación de tecnología a escalas muy pequeñas, el porqué de su relevancia debe ser comprendido. Para poder entender la importancia de la nanotecnología es necesario hablar del concepto de nanoescala, que, aunque abstracto, resulta de fundamental importancia para entender los cambios en las propiedades de los sistemas a escalas atómicas y moleculares. En este artículo se explica la relación entre nanoescala y nanotecnología, la importancia de la relación área superficial-volumen y finalmente se presenta a las nanopartículas de oro como el ejemplo que evidencia el cambio de las propiedades ópticas en función del tamaño de dichas nanopartículas.


## Introducción

Desde el punto de vista de la Física, existen cuatro fuerzas fundamentales que permiten describir todas las interacciones presentes entre los diferentes constituyentes del universo. Estas fuerzas, , es la interacción electromagnética de la cual la ciencia tiene un mejor entendimiento. Esto no es casualidad, ni tiene relación con cuestiones históricas, más bien es consecuencia de la gran cantidad de situaciones en las cuales las interacciones electromagnéticas dominan los fenómenos. En efecto, todas las interacciones mecánicas, las reacciones químicas, así como la formación de diferentes materiales mediante la unión de átomos y moléculas son fundamentalmente interacciones de tipo electromagnético.

Después de lo anterior expuesto, resulta que la idea de manipular y organizar los átomos, de uno por uno, de forma deliberada para la creación de materiales con propiedades únicas, no es del todo irrealizable, siempre que dicha manipulación sea consistente con las leyes de la Física. Sin embargo, esta visión no es nueva. En 1959, en una conferencia impartida por el doctor en física Richard Feynman en el Instituto de Tecnología de California (CALTECH), se habló sobre el control y la manipulación de las cosas a pequeña escala. En dicha plática, titulada "There´s plenty of room at the bottom", se exponen ideas tales como el almacenaje de información en escalas atómicas, el uso de microscopios electrónicos para la escritura y lectura de dicha información, el reto de fabricar computadoras cada vez más pequeñas (miniaturización) y la creación de máquinas diminutas del tamaño de unos cuantos átomos (Feynman, 1960).

Esta última idea fue también explorada por el doctor Eric Drexler, en la cual concibe la creación de máquinas ensambladoras capaces de realizar copias de sí mismas, pero también de crear dispositivos útiles y con aplicaciones en diferentes áreas tales como la medicina o la computación (Drexler, 1986).

Esta tarea de miniaturización de la tecnología resulta sumamente interesante, debido a que el comportamiento de los sistemas a escalas cada vez menores cambia de forma considerable, pues cuando se reduce el tamaño de los materiales, se observa que sus propiedades y las interac-

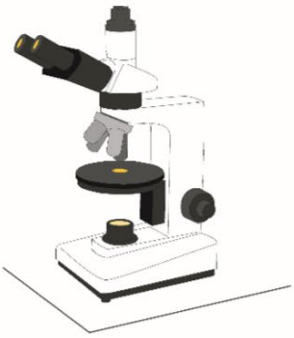
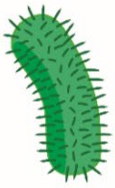
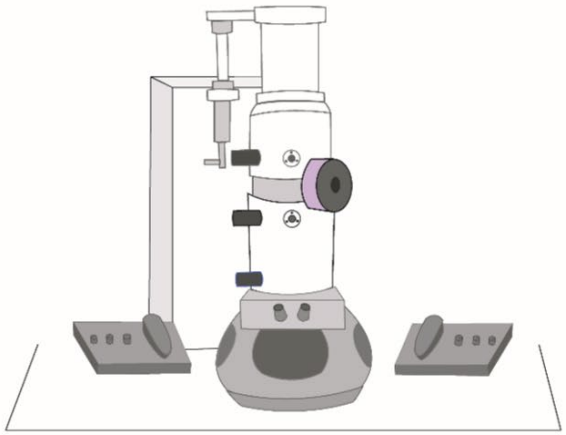
| Tamaño (nm) | Su observación es: |
|---|---|
| Pelota de Tenis ~ 100,000,000 nm Cabello humano ~ 100,000 nm | A simple vista. |
| Glóbulo rojo ~ 10,000 nm Escherichia coli ~ 1,000 nm |  Por medio de microscopios ópticos. |
| Virus de la rabia ~ 100 nm  Ácido desoxirribonucleico ~ 2 nm (ADN) |  Por medio de microscopios electrónicos (escalas atómicas y moleculares). |

Figura 1. Comparación del tamaño (en nm) de diferentes objetos. A escalas más pequeñas es necesario el uso de instrumentos más sofisticados como microscopios electrónicos de transmisión, microscopios de fuerza atómica o microscopios de efecto túnel (Murty et al., 2013).

ciones con otros sistemas no permanecen constantes (Schaefer, 2010). De hecho, en algunos casos en los que los sistemas están conformados por una cantidad pequeña de átomos, la teoría física necesaria para describir sus propiedades es distinta a aquella que es utilizada para el estudio de sistemas macroscópicos.

De particular importancia son los grandes avances que se han hecho, por ejemplo, en el campo de la computación, donde se ha logrado construir microprocesadores con una cantidad aproximada de $2\times10^{9}$ transistores en un área de tan solo 50 x 20 mm, lo cual ha significado un aumento en la capacidad de procesamiento de las computadoras, al mismo tiempo que se ha logrado reducir el tamaño de las mismas. Este es un ejemplo de la manipulación de la materia a escalas diminutas que ha impactado enormemente al ser humano (Ramsden, 2011).

Sin embargo, es la naturaleza la que ha inspirado al ser humano en su camino al desarrollo de tecnologías a pequeña escala. El trabajo realizado en áreas como la biología molecular ha puesto en evidencia una gran cantidad de situaciones en las cuales, estructuras cuyo tamaño se encuentra en escalas micro y nanoscópicas, desarrollan funciones tan complejas y dinámicas como el transporte de moléculas, la catálisis de reacciones químicas (enzimas) o los procesos de autoensamblaje. En este sentido, la biología representa el paradigma para la creación de tecnologías a pequeña escala (Ramsden, 2011).

## Nanotecnología

El desarrollo de materiales a escalas atómicas o moleculares corresponde a la nanotecnología, la cual se define como el conjunto de disciplinas (Física, Química, Biología e Ingenierías) enfocadas en el estudio, manipulación y control de la materia a nivel atómico y molecular, para crear sistemas con propiedades físicas y químicas que superen a los materiales en bulto (Covarrubias, Meza & Rojas, 2019).

La palabra nano, de origen griego y que significa "enano", se utiliza como prefijo para indicar que cierta medida corresponde a una milmillonésima parte de la unidad. De esta forma, un nanómetro, cuyo símbolo estándar de acuerdo al SI es nm, corresponde exactamente a $1\times10^{(-9)}$m. La nanoescala, estrictamente hablando, abarca de 1 a 1000 nm, sin embargo, hace referencia a estructuras en las que al menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm (nanomateriales), ya que es en estas dimensiones donde la materia presenta propiedades distintas a las de los materiales en bulto (Murty et al., 2013; Schaefer, 2010). Sin embargo, existen estructuras poliméricas entre los 200 y 500 nm que pueden presentar características distintivas y, por lo tanto, se podrían también considerar como nanomateriales. De acuerdo a su dimensionalidad, los nanomateriales pueden ser clasificados en una de las siguientes cuatro categorías: 0-D, en la cual todas las dimensiones del nanomaterial se encuentran en la nanoescala; 1-D, que corresponde a sistemas con una dimensión que no se encuentra en la nanoescala; 2-D, que corresponde a sistemas con dos dimensiones fuera de la nanoescala; y 3-D, en la cual todas las dimensiones del material se encuentran en una dimensión mayor a la nanoescala por lo que se considera como un material en bulto (Covarrubias et al., 2019; Murty et al., 2013).

Ya que los nanomateriales presentan todas o alguna de

sus dimensiones en la escala nanómetrica, es necesario el uso de herramientas adecuadas para conocer su estructura, tamaño y en algunos casos su composición.

Una de estas herramientas es la microscopía (Kulkarni, 2015). Como se observa en la Figura 1, el análisis de los nanomateriales requiere de microscopios con una gran capacidad de resolución. El poder de resolución R, que representa la capacidad del microscopio de distinguir dos puntos de una imagen está dado por la ecuación 1:

$$R = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de la radiación observada (luz, electrones) y *NA* es la apertura numérica que es una medida característica de cada microscopio (Jenkins, 1976).

En 1924, el doctor en física Louis de Broglie propuso que, asociada a cada partícula, existe una longitud de onda dada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y *p* es el momento lineal de la partícula el cual es directamente proporcional a su velocidad.

Para electrones con la suficiente energía cinética, el momento lineal es tan grande que la longitud de onda asociada al electrón, dada por la ecuación 2, varía entre los 0.122 nm y 0.0122nm. Usando un haz de electrones y campos magnéticos para la manipulación de dicho haz, se desarrolló el microscopio electrónico, el cual permite obtener imágenes de estructuras en la escala nanométrica, esto debido al incremento en la capacidad de resolución (Beiser, 2006; Jenkins, 1976). En la Figura 2 se resume el desarrollo de la microscopía electrónica.

Así, el desarrollo de la microscopía electrónica ha caminado de forma paralela con los avances en nanotecnología y esto ha permitido obtener un mejor entendimiento de las propiedades de los sistemas a escalas nanométricas.

## La relación área superficial-volumen

Como ya se ha mencionado, las propiedades de los materiales no permanecen invariantes conforme se disminuye su tamaño. En particular, una característica que resulta fundamental en dichas propiedades es la razón s, que expresa la relación entre el área superficial A del material y su volumen V (Kattan, 2011):

$$s = \frac{A}{V} \quad (3)$$

Dicho en otras palabras, s es la cantidad de área super-

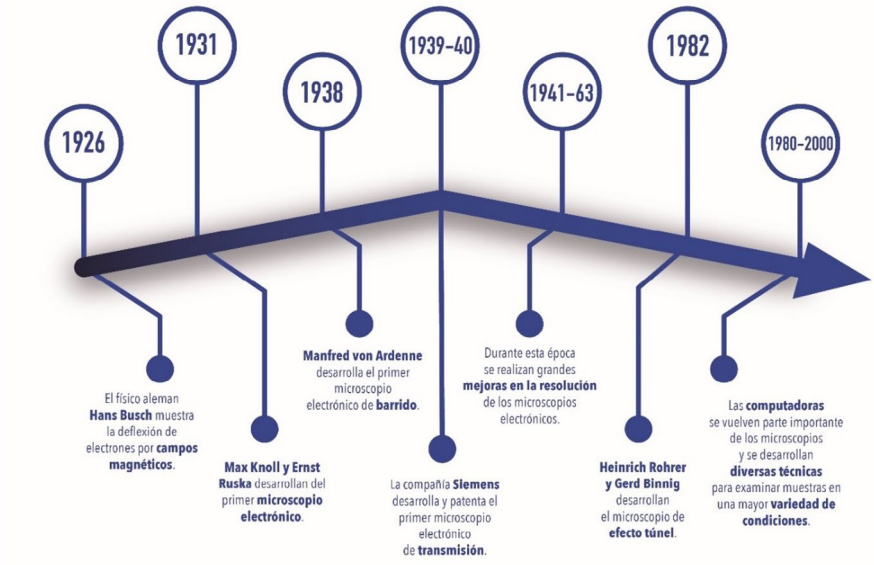



Figura 2. Desarrollo histórico de la microscopía electrónica (adaptado de Bozzola & Russell, 1999; Palucka, 2002)

ficial por unidad de volumen.

El por qué de la importancia del valor de s, radica en que las interacciones o reacciones químicas que se dan entre diferentes materiales ocurren entre las moléculas o átomos que se encuentran sobre su superficie.

Los constituyentes (átomos y moléculas) de tales materiales que se encuentran en la región exterior contribuyen mayoritariamente, mientras que los que se encuentran en el interior, contribuyen a estas interacciones de forma despreciable.

La ecuación 3 significa que, si el volumen disminuye en mayor proporción que el área superficial entonces la razón s se incrementa.

Para poner en perspectiva lo que se ha descrito, considérese una esfera de radio R. El área de dicha esfera está dada por la ecuación 4:

$$A = 4\pi R^2 \quad (4)$$

Mientras que su volumen puede calcularse a partir de la ecuación 5:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (5)$$

De las ecuaciones 3, 4 y 5 podemos calcular la razón entre el área superficial y el volumen en una esfera (Kattan, 2011):

$$s = \frac{3}{R} \quad (6)$$

La interpretación de la ecuación 6 es la siguiente: conforme se disminuye el radio de la esfera, existe un decremento en el área superficial, así como en el volumen, esto puede observarse de las ecuaciones [4] y [5]. Sin embargo, este decremento ocurre más rápido en el caso del volumen y por lo tanto la razón s incrementa cuando el radio R disminuye. Es decir, que la cantidad de área superficial por unidad de volumen ha aumentado.

Aunque los nanomateriales no pueden considerarse como figuras geométricas perfectas debido a su estructura atómica y molecular, el comportamiento de la razón área superficial-volumen de estructuras con alguna de sus dimensiones en la escala nanométrica es similar al de una esfera. Véase por ejemplo la Figura 3. Cada esfera representa una nanopartícula constituida por átomos de un mismo elemento de radio r, los átomos en la superficie se muestran en color azul. En la primera esfera, la proporción de átomos sobre la superficie respecto al número total de los mismos es mucho menor que en la segunda esfera, en la cual se observa que el número de átomos sobre la superficie es comparable con el total

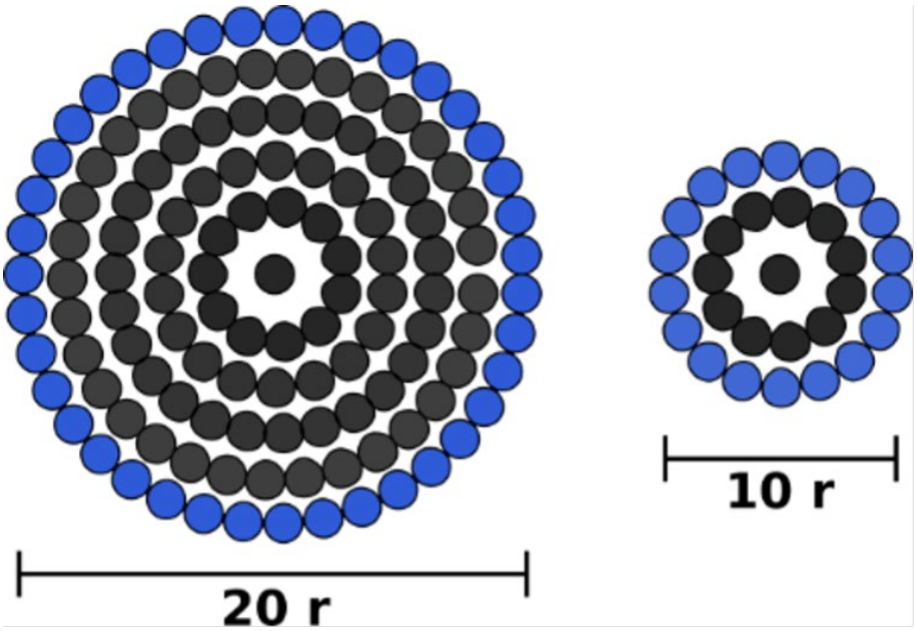



Figura 3. Razón área superficial-volumen. Conforme se disminuye el tamaño de la partícula, la proporción de átomos en la superficie respecto al número total de los mismos se incrementa.

de átomos que constituyen la partícula.

Esta es una visión simplificada de lo que ocurre en la realidad, ya que los materiales son estructuras tridimensionales con arreglos atómicos mucho más complejos, pero la imagen ilustra de manera simple la idea sobre el cambio en la razón entre el área superficial y el volumen de un material conforme se disminuye su tamaño.

Otra forma de observar el incremento en la razón área superficial-volumen, s, es considerando una cierta cantidad de material con volumen fijo. Este material presenta un área superficial que depende de la forma geométrica que asuma, pero si se divide dicho material en cantidades cada vez más pequeñas, la proporción de átomos en contacto con los alrededores aumenta y, por lo tanto, el área superficial. Ya que el volumen es constante, la razón s se incrementa. Esto se traduce en una mayor interacción con los alrededores. Esta idea se ilustra en la Figura 4.



## Los nanomateriales

De acuerdo con lo anterior, resulta evidente que, en el caso de los nanomateriales, la proporción de átomos sobre su superficie es mayor que la contenida dentro de su volumen. Por lo tanto, un mayor número de átomos, estarán disponibles para interactuar con sus alrededores. Como consecuencia, el comportamiento de un nanomaterial puede variar de manera significativa respecto a materiales con dimensiones mayores, lo cual se traduce en la modificación de sus propiedades (Theodore, 2005).

Un típico ejemplo en el cual se observa un cambio evidente en las propiedades, en este caso, ópticas, de las partículas conforme

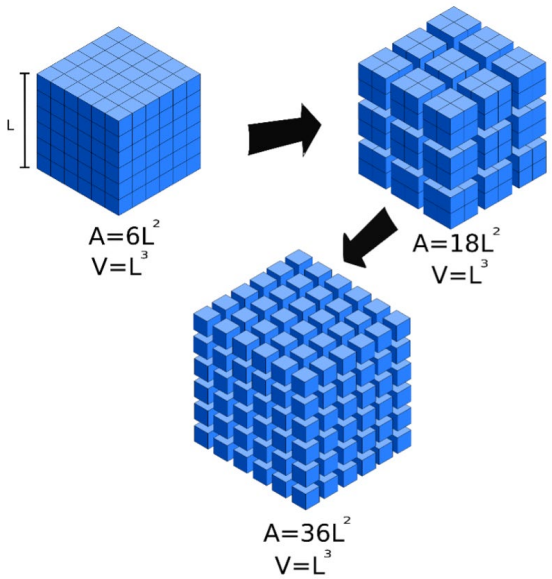



Figura 4. Incremento de la razón área superficial-volumen cuando se reduce el tamaño de las partículas. Este comportamiento se traduce en un aumento en la proporción de átomos en contacto con los alrededores.

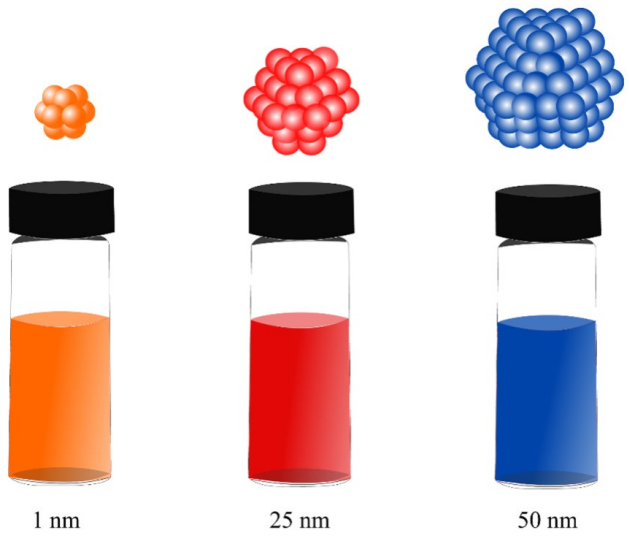



Figura [5]. Nanopartículas de oro suspendidas en un medio líquido

se disminuye su tamaño, es el de nanopartículas de oro suspendidas en un medio fluido (Figura 5). Dependiendo del tamaño de dichas nanopartículas, el color de la luz reflejada por las mismas varía en un amplio intervalo del espectro electromagnético visible. Por ejemplo, las nanoparticulas de oro cuyo diámetro es de 50 nm parecen azules al ojo humano, mientras que aquellas con un diámetro de 25 nm se observan de color rojo (Murty et al., 2013).

La explicación a tal fenómeno es relativamente simple; cada nanopartícula puede ser considerada como una red de iones positivos y fijos en el espacio, rodeados por una nube de carga negativa (electrones) la cual puede moverse libremente por la red. Si un campo electromagnético, en este caso luz, incide sobre la nanopartícula, el conjunto de electrones libres oscilará con la misma frecuencia de dicho campo, pero la amplitud de la oscilación dependerá de las características intrínsecas de la nanopartícula. Esta oscilación colectiva de los electrones se conoce como plasmón (Figura 6). Cuando la frecuencia de la luz incidente es igual a la frecuencia natural del material, se produce un fenómeno de resonancia en el cual la amplitud de oscilación de los electrones es máxima. Esto se debe a que la luz de dicha frecuencia es absorbida por los electrones que oscilan, por lo tanto, el color de las nanopartículas, que se observa, corresponde a la radiación electromagnética que se refleja, la cual es de una frecuencia distinta. Si el tamaño de la nanopartícula aumenta o disminuye, la frecuencia a la cual ocurre la resonancia cambia y por lo tanto estas se observan de diferentes colores (Kulkarni, 2015).

Otro efecto interesante que se presenta en la nanoescala es el confinamiento cuántico. En dicho efecto, los electrones presentes en los nanomateriales están restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio. A este respecto, destacan los quantum dots, que son nanomateriales 0-D en los que los electrones están confinados a una región puntual del espacio, es decir, que no tienen permitido moverse en ninguna de las tres direcciones espaciales existentes. Como consecuencia de este confinamiento, la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción presentes en materiales conductores o semiconductores incrementa conforme

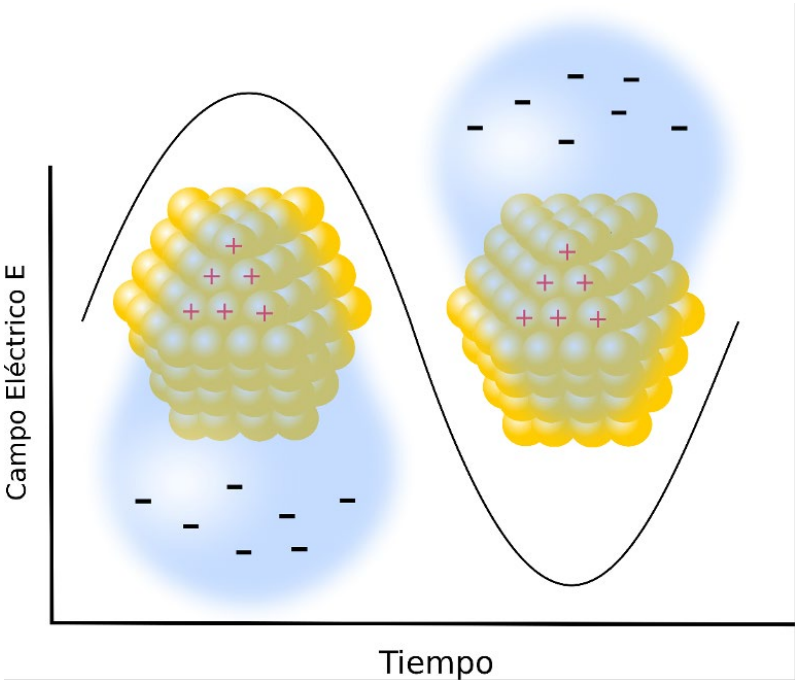



Figura 6. Interacción entre una nanopartícula y un campo electromagnético. La oscilación de la densidad electrónica debido a las ondas electromagnéticas se denomina plasmón.

se disminuye el tamaño de la nanopartícula. Esta relación entre el tamaño de la nanopartícula y el ancho de la banda prohibida permite manipular sus propiedades ópticas y electrónicas (Kulkarni, 2015; Yadav & Chaudhary, 2014).

## Conclusiones

La nanotecnología busca controlar la materia para explotar las propiedades que esta presenta en la nanoescala, las cuales, al manipularse y controlarse, pueden dar lugar a materiales en la macroescala, con atributos físicos y químicos que superen a aquellos que caracterizan a los materiales que conocemos hoy en día. Es así como la investigación, fabricación y utilización de nanomateriales son campos que han estado creciendo en las últimas décadas y son de gran interés para el sector industrial ya que se les ha considerado como los materiales de nueva generación.

A pesar del potencial e inimaginables aplicaciones que los nanomateriales pudieran tener, es importante tener en cuenta que las propiedades en la nanoescala son producto de la composición y el arreglo espacial de los átomos y moléculas que componen un material determinado. El entendimiento de lo anterior, permitirá construir materiales de manera que se reflejen y exploten dichas propiedades. Por otra parte, entender la relación entre las propiedades de los nanomateriales y la nanoescala, resulta indispensable no solamente para evitar ideas fantasiosas y sensacionalistas al respecto, sino para lograr avances tecnológicos tangibles de manera multidisciplinaria.



## Bibliografía


*1 Griffiths, D. (2008). 'ElementaryParticle Dynamics'. Introduction to elementary particles (pp.55-56). Wiley-VCH, Weinhem Germany.*

*2 Feynman, R. (1960). There's plenty of room at the bottom. Caltech Engineering and Sciences 1, 22–36.*

*3 Drexler, K. E., (1986). 'Engines of Construction'. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Anchor Books.*

*4 Schaefer, H. E. (2010). 'Introduction and Some Physical Principles'. Nanoscience: The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine ( pp. 1-7).*

*5 Springer Berlin Heidelberg, Berlin. Ramsden, J. (2011). 'What is nanotechnology?'. Nanotechnology : an introduction (pp. 7-13). Elsevier/William Andrew.*

*6 Covarrubias, S. M, Meza, P. L., & Rojas, A. Y. (2019). La nanotecnología al alcance de tus manos. Revista Materiales Avanzados 30, 66-71.*

*7 Murty, B. S., Shankar, P., Raj B., Rath, B. B. & Murday, J., (2013). 'The Big World of Nanomaterials'. Textbook of Nanoscience and Nanotechnology (pp. 3-7). Berlin, Springer Berlin Heidelberg.*

*8 Kulkarni, S. K. (2015). 'Analysis Techniques'. Nanotechnology: Principles and Practices (p. 135). Springer International Publishing.*

*9 Theodore, L. (2006). Nanotechnology: basic calculations for engineers and scientists (pp. 55-56). NJ, John Wiley & Sons, Inc.*

*10 Kattan, P. I. (2011). Ratio of Surface Area to Volume in Nanotechnology and Nanoscience. Basic Nanomechanic Series, (pp. 1-32). Petra Books*

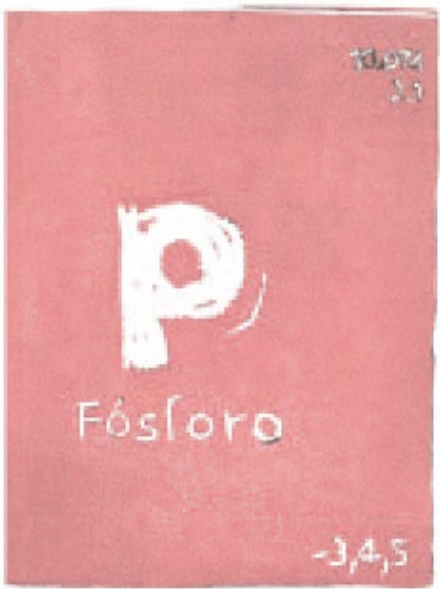
*11 Jenkins, F. A., White H. E. (1976). 'Fraunhofer Diffraction by a Single Opening'. Fundamentals of optics (pp. 332-334). New York, McGraw-Hill Book Company,*

*12 Beiser, A. (2002).'Wave Properties of Particles'. "Atomic structure", Concepts of modern physics (pp. 92-95). New York, McGraw-Hill.*

*13 J. J. Bozzola, L. D. Russell, (1999). 'The Past, Present, and Future of Electron Microscopy'. Electron Microscopy : Principles and Techniques for Biologists (pp. 2-14). Sudbury, Mass: Jones & Bartlett Learning.*

*14 Palucka, T. (2002). Electron microscopy. Recuperado de https://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/ElecMicr.htm*

*15 Yadav, M., & Chaudhary, A. (2014). Quantum Dots: An Introduction. International Journal of Research in Advent Technology, IAEISDISE 2014, 61-66.*


Miguel Reina, Fósforo, grabado 2012. N° 19 MA

# Celdas de combustible a hidrógeno

Karina Suárez Alcántara - Instituto de Investigaciones en materiales UNAM.

karina_suarez@iim.unam.mx

Hoy en día enfrentamos varios retos como humanidad. Uno de ellos es el cambio climático asociado al consumo de combustibles fósiles. Para solucionar este problema es apremiante masificar el uso de las energías renovables ya existentes y, al mismo tiempo, mejorar algunos sistemas por medio de la investigación básica y aplicada. Un sistema que hoy en día funciona, pero que es proclive a mejorarse, es el de las celdas de combustible a hidrógeno.

## Celdas de combustible

Las pilas o celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química almacenada de algún combustible en energía eléctrica. Existe una gran variedad de combustibles que pueden usarse, por ejemplo: hidrógeno, etanol, metanol, CO2, NaBH4, gas de síntesis, etc. El combustible usado depende del tipo de celda de combustible y de las condiciones de operación de la celda, en particular de la temperatura.

La Figura 1 condensa algunas propiedades de las celdas de combustible más importantes, mientras que la Tabla presenta con mayor detalle las características de las diversas celdas de combustible.

Por su alta eficiencia y el gran desarrollo de algunos de sus componentes, las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) resultan muy atractivas para algunas aplicaciones clave tales como lo son automóviles y los sistemas estacionarios como casas, hospitales, escuelas, que no están conectadas a la red de suministro eléctrico.

Las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico, PEMFC, utilizan como combustible al hidrógeno y su único producto es agua. La reacción anódica (ROH, reacción de oxidación de hidrógeno) es:

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

Mientras que la reacción catódica (RRO, reacción de reducción de oxígeno) es:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (2)$$

La reacción global es:

$$O2 + 2H2 \rightarrow 2H2O \quad (3)$$

La Figura 2 es una representación esquemática del funcionamiento y componentes básicos de una monocelda de combustible a hidrógeno. La operación de la celda de combustible inicia en el ánodo con la oxidación electroquímica de la molécula de $H_2$ para generar $H^+$ y electrones (ec. 1). Esto ocurre en el electrocatalizador anódico. Los iones H+ (solvatados con agua) viajan a través de la membrana de intercambio protónico (la membrana Nafion de Dupont uno de los materiales más usados). Mientras tanto, los electrones viajan por un circuito externo y así la corriente generada puede ser aprovechada. Ya en el electrocatalizador catódico, los electrones, protones y oxígeno molecular se combinan para generar agua (ec. 2).

Para que las reacciones electroquímicas sucedan de forma adecuada, además de excelentes electrocatalizadores, se requiere que los reactantes lleguen a los sitios activos de los electrocatalizadores. También se requiere que el agua generada no se acumule en el interior de la celda de combustible y que los electrones encuentren poca resistencia a su movimiento. Para cumplir con estos objetivos se debe dotar a la celda de combustible de los siguientes componentes: platos po-

lares, que sirven de contacto eléctrico y permiten la distribución de los flujos de $H_2$, $O_2$ y $H_2O$ por medio de canales maquinados en ellos, generalmente los platos polares están construidos de grafito de alta densidad (no poroso), compositos de grafito con polímeros o de metales como el Ti; difusores de gases, que son capas de materiales porosos (eléctricamente conductores) que se ubican entre el plato polar y el electrocatalizador, su función es ayudar a difundir los gases reactantes así como ayudar a colectar el agua generada, este componente debe asegurar el contacto eléctrico entre el electrocatalizador y el plato bipolar, los materiales preferidos son telas tejidas o no tejidas de diferentes polímeros que fueron sujetos de un proceso de carbonización.

El núcleo de la pila de combustible es el llamado ensamble membrana-electro catalizador (EME). Los componentes del EME son la membrana de intercambio protónico recubierta con electrocatalizadores y cubierta con difusores de gases. El EME normalmente es construido, en primer lugar, por la aplicación (aspersión, pintado o impresión) de una tinta electrocatalítica sobre

| Tipo de celda | Electrolito | Combustible | Electrodos | Condiciones de operación detalladas | Ventajas | Desventajas |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PEMFC<br>(Celda de combustible con membrana de intercambio protónico) | Nafion (ácido)<br>Conducción de $H^+$ | Hidrógeno | Pt<br>Pt-M, (M=metales nobles, metales de transición, etc.) | 60-80 °C<br>3-5 $H_2$ Bar | Eficiente | Catalizadores caros |
| PAFC<br>(Celdas de combustible de ácido fosfórico) | $H_3PO_4$ concentrado<br>Conducción de $H^+$ | Hidrógeno | Pt, aleaciones de Pt | 180-200°C | Tecnología madura, comicialmente disponible | Manejo de ácido concentrado. |
| AFC<br>(Celda de combustible alcalina) | KOH, NaOH<br>Conducción de $OH^-$ | Hidrógeno<br>Alcoholes ligeros<br>$H_2$ reformado | Aleaciones o similares con pequeñas cantidades de metales nobles | 50-250°C (depende de la presión) | La electroquímica es más sencilla y eficiente.<br>Es posible oxidar eficientemente moléculas más grandes que el $H_2$. | Formación de carbonatos por contaminación por $CO_2$.<br>Manejo del electrolito. |
| AAMFC<br>(Celda de combustible alcalina con membrana de intercambio aniónico) | Membranas de intercambio aniónico<br>Conducción de OH- | Hidrógeno<br>Alcoholes ligeros<br>borohidruros | Aleaciones o similares con pequeñas cantidades de metales nobles | 60°C | La electroquímica es más sencilla y eficiente.<br>Es posible oxidar eficientemente moléculas más grandes que el $H_2$. | Las membranas de intercambio aniónico aún no han mostrado la durabilidad deseada. |
| DMFC<br>(Celda de combustible de metanol directo (en medio acido))<br><br>AMDMFC<br>(Celda de combustible de metanol directo (en medio básico)) | Nafion (ácido)<br>Alcalina | Metanol, etanol (alcoholes ligeros) | Pt, Pt-Ru | 80-90°C | Fácil producción y alimentación del combustible | Entrecruzamiento (crossover) de metanol.<br>Baja eficiencia<br>Producción de $CO_2$<br>Envenenamiento del Pt por CO |
| SOFC<br>(Celda de combustible de oxido sólido) | Perovskitas Cerámicos<br>Yttria stabilized zirconia<br>Movilidad del ion $O^{2-}$ | Hidrógeno<br>Monóxido de carbono<br>Gases de reformado<br>Metano | Ni/YSZ<br>Óxidos de La, Sr, Mn | 800-1000°C | No necesidad de metales nobles en los electrodos<br>Comercialmente disponibles | Envenenamiento por S.<br>Dificultad en el manejo de materiales a alta temperatura (termal stress, fisuras). |
| MCFC<br>(Celdas de combustible de carbonato fundido) | Mezclas de $Li_2CO_3$, $Na_2CO_3$ y $K_2CO_3$ en $LiAlO_2$<br>Movilidad de CO3 2- | Hidrógeno<br>CO, $CO_2$<br>Gas natural<br>Carbon | Ni poroso (con Cr)<br>NiO Litiado | 600-700°C | Variedad de combustibles<br>Disponible comercialmente | Manejo de altas temperaturas |
| MFC<br>(Celdas de combustible microbianas) | Nafion | Azucares, biomasa, etc.<br>Hidrógeno | Pt, aleaciones de Pt Ru, aleaciones de Ru<br>Escherichia coli, Enterobacter aerogenes, clostridium butyricum | 30°C | Disminución de contaminación en aguas residuales | Alta acida óhmica por unión bacteria-electrodo |

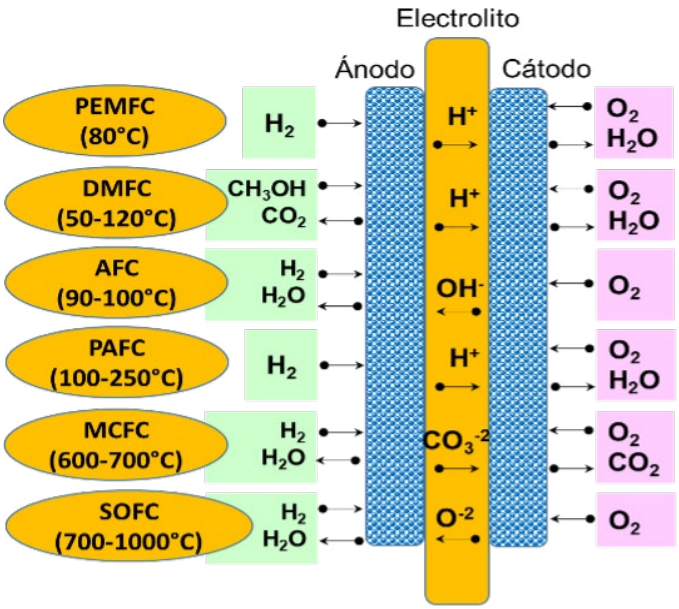



Figura 1. Ideograma de celdas de combustible



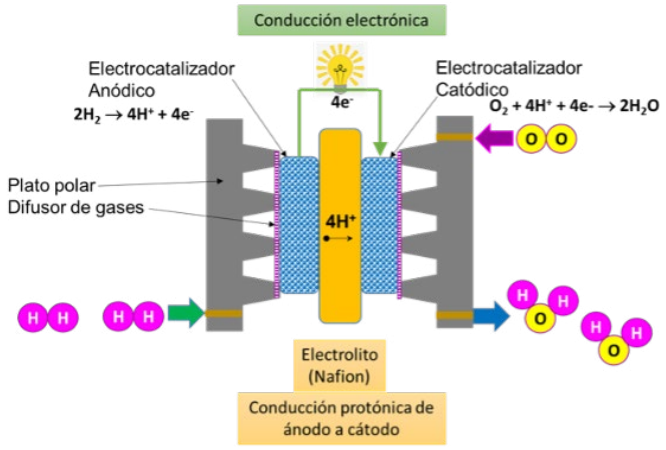
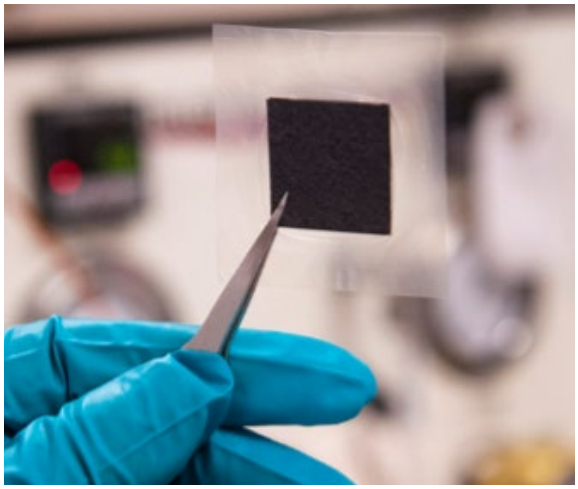
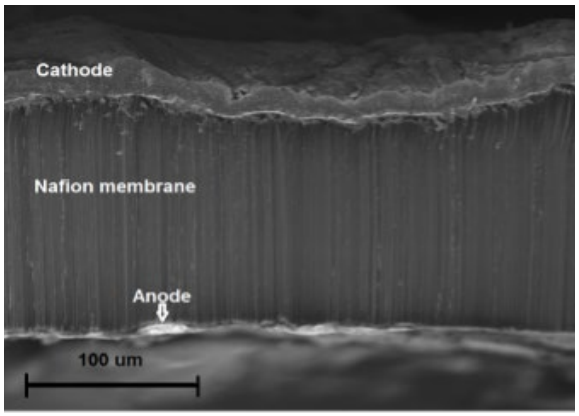



Figura 2. Funcionamiento básico de una celda de combustible

ambos lados de la membrana de intercambio protónico.

En un segundo paso, la membrana con electrocatalizadores es prensada en caliente en medio de dos difusores de gases (Figura 3 a y b). Al ser el EME muy delgado (100-200 µm, Figura 3b); se requieren diversas capas que brinden protección mecánica, difusión de reactantes, manejo de calor, conectividad eléctrica, evitar fugas, etc. Estas funciones las cubren los componentes presentados en la Figura 3 c.





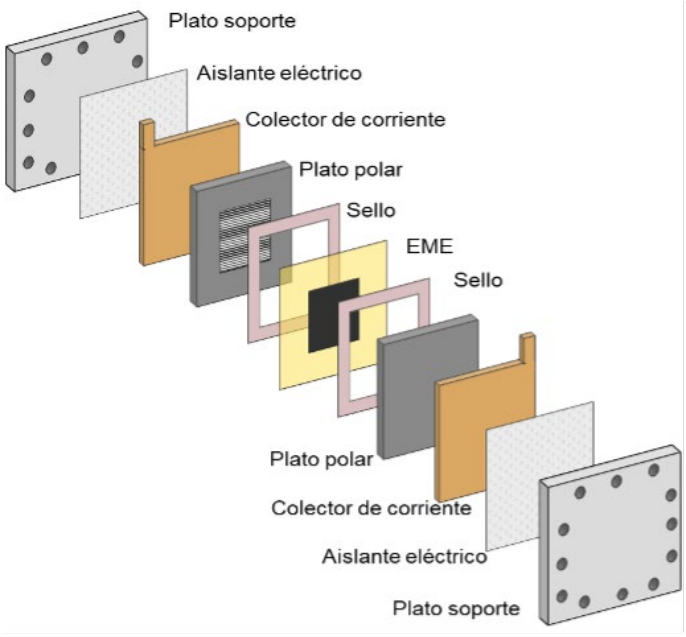




Figura 3. (a) Ensamble membrana-electrocatalizado (b) Corte transversal de un EME componentes básicos de una (mono) celda de combustible

Como toda reacción química, la reacción (3) tiene una entalpía, entropía y energía libre. Este último parámetro ($\triangle Gr° = -237.14$ kJ $mol^{-1}$) (el cual nos indica la energía disponible para realizar un trabajo, *W*) está relacionado con el potencial de celda (*E*):

$$\Delta G° = -nFE° \quad (4)$$

$$W_{elec} = -nFE \quad (5)$$

A partir de la ecuación (4) es posible conocer el voltaje máximo; con n=4 electrones y F la constante de Faraday. Así pues, el voltaje máximo de una celda de combustible a hidrógeno es de 1.23 Volts. Sin embargo, este valor corresponde al voltaje de celda en equilibrio, en el cual la corriente eléctrica generada es esencialmente cero. Un aumento en la electricidad generada implica un decremento en el voltaje de celda. Recordando que la potencia eléctrica (*P*) es el producto de la corriente (*I*) por el voltaje (*V*):

$$P = V*I \quad (6)$$

El valor máximo de la potencia eléctrica ocurre aproximadamente en 0.6-0.5 Volts. Por tal motivo, las celdas de combustible en realidad son un arreglo en serie de varias monoceldas de combustible. En estos arreglos (llamados stacks, Figura 4), el voltaje total corresponde a la suma del número de monoceldas; mientras que la corriente eléctrica generada está en estrecha relación con el área activa de los electrodos (predominantemente del cátodo).

La Figura 4 representa un stack de tres monoceldas y es útil para explicar el funcionamiento de un stack. El funcionamiento de un stack comienza en el primer ánodo (de izquierda a derecha en la Figura 4) donde ocurre la reacción (1). Los electrones generados van hacia el último cátodo por un circuito externo donde la corriente puede ser aprovechada. Mientras tanto, los protones (solvatados) van hacia el primer cátodo donde se combinan con oxígeno y con los electrones generados en el segundo ánodo. Este proceso se repite hasta que los protones del último ánodo llegan al último cátodo para forma agua.

Para que los stacks de pilas de combustible funcionen de manera correcta (es decir, que todas las monoceldas reciban la cantidad adecuada de reactantes y que, por tanto, produzcan un máximo de corriente), es necesario conjuntar varias ramas de la Ciencia y Tecnología: Electroquímica, Balance y flujo de masas, Flujo de calor, Diseño mecánico, Ciencia e Ingeniería de Materiales, entre otras.

Los componentes de los stacks son muy parecidos a los de la Figura 3c. La principal diferencia es que, ahora, los platos polares se convierten en platos bipolares y sirven de contacto eléctrico entre los ánodos y cátodos vecinos.

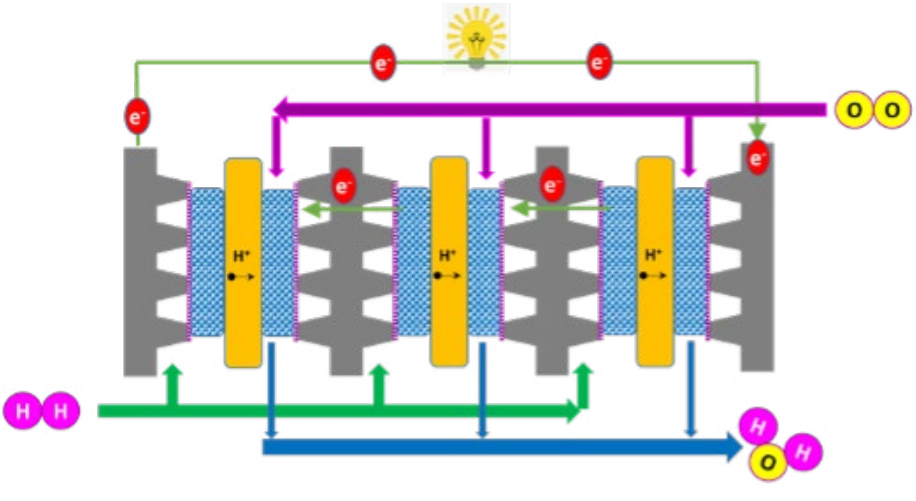



Figura 4. Stack de 3 monoceldas

## Avances y problemáticas por los cuales las celdas de combustible no han alcanzado un uso masivo

Como menciona la Tabla, las pilas de combustible a hidrógeno utilizan como electrocatalizadores al platino metálico (Pt), aleaciones de Pt o ambos. Desde los proyectos iniciales de pilas de combustible de la NASA en los años de 1960 hasta la fecha se ha disminuido en, por lo menos, tres órdenes de magnitud la cantidad de platino utilizado (de gramos a miligramos por centímetro cuadrado) a la vez que se ha aumentado la potencia de las pilas de combustible. Numerosas investigaciones en la actualidad están desarrollando nuevos materiales electrocatalizadores en los cuales se mejore el desempeño de estos, o bien, se elimine totalmente el uso de platino como electrocatalizador. Por otro lado, también se han realizado avances significativos en la durabilidad de todos los materiales involucrados en la construcción de las pilas de combustible, así como el diseño mecánico-estructural que ha mejorado las eficiencias de las pilas de combustible.



Todos estos avances hacen altamente viable el uso masivo de las celdas de combustible. Sin embargo, los factores principales que han retrasado el uso masivo de las pilas de combustible tienen que ver con el propio combustible.

En primer lugar, el hidrógeno debe de producirse de forma sustentable con energías renovables para que realmente se logre una reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero. Hoy en día, el método más común de producción de hidrógeno es por medio de la reformación catalítica de hidrocarburos ligeros como el metano. Este método de producción involucra la liberación de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO2) o ambos. Cabe mencionarse que hoy en día es tecnológicamente viable la producción sustentable de hidrógeno, aunque las tecnologías sean todavía costosas en comparación con las del reformado catalítico.

En segundo lugar, el hidrógeno producido debe ser transportado, desde el lugar de producción hasta el lugar donde se sitúa el usuario final. Hoy en día los sistemas de distribución de combustibles son mayoritariamente diseñados para líquidos (gasolina o diésel). Por lo que sería necesario la construcción de toda una nueva infraestructura de distribución del hidrógeno como combustible. Esto implicaría un alto costo y, por ende, enfrenta también diversas oposiciones al cambio.

En tercer lugar, el hidrógeno debe ser almacenado de forma barata, eficiente y segura; sobre todo para usuarios finales a baja escala. Hoy en día, grandes industrias químicas y petroquímicas usan hidrógeno en diversos procesos, por lo que cuentan con sistemas de almacenamiento. Pero, aunque estos sistemas constituyen una tecnología madura, no necesariamente serían adecuados para otro tipo de usuarios.

De estos tres problemas el más difícil de resolver es el del almacenamiento de hidrógeno, particularmente para su uso en automóviles.

## El combustible hidrógeno

Para entender las complicaciones del almacenamiento de hidrógeno debemos conocer y entender las principales características de este.

El hidrógeno es el elemento químico más abundante del universo, sin embargo, no se encuentra libre en la natu-

raleza. El agua es el principal reservorio de hidrógeno en nuestro planeta, a partir de este recurso se deberá producir hidrógeno de forma sustentable. 9 Kg de agua contienen aproximadamente 1 Kg de $H_2$, y esta masa de hidrógeno tiene una energía equivalente a 2.75 Kg de gasolina. Esto se debe a que el hidrógeno tiene un poder calorífico, por unidad de masa, más alto en comparación con otros combustibles. Sin embargo, el hidrógeno es un gas poco denso a presión y temperatura ambiente, por lo que es necesario comprimirlo de forma importante para alcanzar una densidad energética (capacidad calorífica por unidad de volumen) adecuada. Esto impone requisitos de seguridad y eficiencia para los materiales destinados a contener hidrógeno gaseoso comprimido. Los proyectos de desarrollo actuales de las grandes armadoras de autos, e incluso algunos autos a hidrógeno comercialmente disponibles, implican el uso de tanques con hidrógeno gaseoso que está presurizado entre 350 y 700 atmosferas. A largo plazo este método de almacenamiento de hidrógeno podría ser peligroso. Por tanto, se buscan alternativas al almacenamiento gaseoso del mismo.

## El almacenamiento de hidrógeno

Además del almacenamiento gaseoso, el hidrógeno se puede almacenar como líquido (super) enfriado o formando parte de sólidos. El almacenamiento de hidrógeno líquido implica enfriar y mantener frio al hidrógeno a ~ 20 K. Aunque esto es tecnológicamente posible, económicamente este tipo de almacenamiento es costoso y solo accesible para grandes industrias o centros altamente especializados (p. e. la NASA).

El almacenamiento en sistemas solidos implica que el hidrógeno interactúe con materiales solidos por medio de adsorción superficial o por medio de la formación de enlaces químicos (hidruros simples o complejos). En la adsorción superficial destacan varias nanoestructuras de carbono y los andamios moleculares que combinan la presencia de estructuras de carbono y centros metálicos (MOF, por sus siglas en inglés). Entre los hidruros simples y complejos destaca el $MgH_2$, $NaAlH_4$ y $LiBH_4$.

El almacenamiento de hidrógeno es considerado el problema fundamental a resolver para que las celdas de combustible a hidrógeno se usen de forma masiva. Sin embargo, a la fecha ningún sistema o material almacenador de hidrógeno cumple al 100 % los requisitos impuestos por el Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos de Norteamérica.

Entre los requisitos más destacados se pueden enumerar:

i) Que el sistema de almacenamiento de hidrógeno contenga, al menos, 6 % en peso de hidrógeno.

ii) Debe de operar de forma reversible para lograr, al menos, 10 000 ciclos de carga y descarga de hidrógeno.

iii) Las temperaturas y presiones de operación para la descarga de hidrógeno deben ser compatibles con la operación de las celdas de combustible; esto es, de 1 a 5 atmósferas de presión y una temperatura que puede estar entre la temperatura ambiente y hasta ~80 °C.

iv) Las temperaturas y presiones para la carga de hidrógeno en los sistemas de almacenamiento no deben ser excesivas, de modo que sean tecnológicamente viables (particularmente para sistemas de almacenamiento a bordo).

v) Los ciclos de carga y descarga de hidrógeno deben ser equivalentes con los tiempos y rendimiento de los automóviles actuales de ga-

solina. Es decir, la carga debe realizarse en aproximadamente 5 minutos, mientras que el hidrógeno almacenado (entre 4 y 5 Kg) debe de rendir unos 400 Km, yendo a una velocidad crucero.

Todas estas características implican altas exigencias a los materiales de almacenamiento de hidrógeno. Actualmente se llevan a cabo importantes investigaciones en Ciencia e Ingeniaría de Materiales en todo el mundo con el fin de encontrar el material de almacenamiento de hidrógeno adecuado. Esperamos que pronto las celdas de combustible a hidrógeno sean una realidad.

*Karina Suarez realizó estudios doctorales en el CINVESTAV, siendo su línea de investigación los electrocatalizadores para pilas de combustible. Realizó una estancia postdoctoral en el HZG, en Alemania, desarrollando materiales de almacenamiento de hidrógeno. Actualmente dirige un grupo de investigación sobre sistemas y materiales de almacenamiento de hidrógeno en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones de Materiales-UNAM.*