



COLECCIÓN DIVULGACIÓN

Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI

CARMEN MIJANGOS
JOSÉ SERAFÍN MOYA
COORDINADORES



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Nuevos materiales

en la sociedad del siglo XXI



COLECCIÓN **DIVULGACIÓN**

Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI

Fernando Bartolomé, *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.
ICMA-CSIC-Universidad de Zaragoza*

Juan J. de Damborenea, *Centro Nacional de Investigaciones
Metalúrgicas. CENIM-CSIC*

José L. G. Fierro, *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. ICP-CSIC*

Albert Figueras, *Centre d'Investigació en Nanociència
i Nanotecnologia / Instituto de Ciencia de Materiales
de Barcelona. ICMB-CSIC*

José González de la Campa, *Instituto de Ciencia y Tecnología
de Polímeros. ICTP-CSIC*

Antonio Hernando, *Instituto de Magnetismo Aplicado. Universidad
Complutense de Madrid. ADIF-CSIC*

Carmen Mijangos (coord.), *Coordinadora Científica y Técnica
del Área de Materiales del CSIC*

José Serafín Moya (coord.), *Instituto de Ciencia de Materiales
de Madrid. ICMM-CSIC*

Jordi Pascual, *Centre d'Investigació en Nanociència i
Nanotecnologia. ICN. Universidad Autònoma de Barcelona. UAB*

Julio San Román, *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros.
ICTP-CSIC*

Carlos Zaldo, *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. ICMM-CSIC*



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Madrid, 2007

Con la COLECCIÓN DIVULGACIÓN, el CSIC cumple uno de sus principales objetivos: proveer de materiales rigurosos y divulgativos a un amplio sector de la sociedad. Los temas que forman la colección responden a la demanda de información de los ciudadanos sobre los temas que más les afectan: salud, medio ambiente, transformaciones tecnológicas y sociales... La colección está elaborada en un lenguaje asequible, y cada volumen está coordinado por destacados especialistas de las materias abordadas.

COMITÉ EDITORIAL

Pilar Tígeras Sánchez, directora
Susana Asensio Llamas, secretaria
Miguel Ángel Puig-Samper Mulero
Alfonso Navas Sánchez
Gonzalo Nieto Feliner
Javier Martínez de Salazar
Jaime Pérez del Val
Rafael Martínez Cáceres
Carmen Guerrero Martínez

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://publicaciones.administracion.es>



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN
Y CIENCIA



© CSIC, 2007

© Fernando Bartolomé, Juan J. de Damborenea, José L. G. Fierro, Albert Figueras, José González de la Campa, Antonio Hernando, Carmen Mijangos (coord.), José Serafín Moya (coord.), Jordi Pascual, Julio San Román, Carlos Zaldo, 2006.

Reservados todos los derechos por la legislación en materia de Propiedad Intelectual. Ni la totalidad ni parte de este libro, incluido el diseño de la cubierta puede reproducirse, almacenarse o transmitirse en manera alguna por medio ya sea electrónico, químico, mecánico, óptico, informático, de grabación o de fotocopia, sin permiso previo por escrito de la editorial.

Las noticias, asertos y opiniones contenidos en esta obra son de la exclusiva responsabilidad del autor o autores. La editorial, por su parte, sólo se hace responsable del interés científico de sus publicaciones.

ISBN: 978-84-00-08453-0

NIPO: 653-06-072-1

Depósito legal: M-8.913-2007

Edición a cargo de Cyan, Proyectos y Producciones Editoriales, S.A.

Índice

Introducción	9
1. Materiales cerámicos avanzados	11
José Serafín Moya	
2. Nuevos materiales metálicos	21
Juan J. de Damborenea	
3. Polímeros avanzados	31
José González de la Campa	
4. Materiales magnéticos hoy: ¿imanes de átomos aislados?	41
Antonio Hernando	
5. Nanomateriales	53
Albert Figueras y Jordi Pascual	

6. Biomateriales: retos y alternativas	63
Julio San Román	
7. Materiales para los láseres de hoy y mañana	73
Carlos Zaldo	
8. Energía y ambiente	89
José L. G. Fierro	
9. La radiación sincrotrón en Ciencia de Materiales	101
Fernando Bartolomé	

Introducción

Las personas nos vemos inmersas en un universo fabricado a partir de materiales de naturaleza metálica, polimérica, cerámica y todas sus posibles combinaciones. Estos materiales sustentan nuestro presente bienestar y hacen factibles nuestro progreso futuro.

Han sido tan importantes los materiales en la vida del hombre que los historiadores han clasificado las primeras edades de la humanidad, según los materiales utilizados; así han surgido las edades de la Piedra, del Bronce y del Hierro.

Podemos afirmar que en los albores del siglo XXI nos encontramos al comienzo de una nueva etapa marcada por el devenir de los nuevos materiales.

No es difícil imaginar el impacto que la investigación en nuevos materiales va a tener en el próximo futuro en la sociedad actual. Toda nueva tecnología (desde el tren de alta velocidad a las pequeñas baterías de nuestros teléfonos móviles, pasando por los nuevos implantes quirúrgicos) necesita del desarrollo de un conjunto amplio de materiales con propiedades muy específicas. Sin el concurso de dichos materiales estas tecnologías no podrían ser operativas.

El Programa Nacional de Materiales del Plan Nacional de I+D+i 2004-2007 establece que los nuevos materiales constituyen un pilar básico para sustentar el desarrollo de nuevos productos y servicios que contribuyan de manera decisiva al incremento del bienestar de nuestra sociedad.

En nuestro país, los materiales representan más del 15% del PIB y el número de puestos de trabajo que genera supera el 20% de la población activa ocupada. Por tanto, el impacto económico, social y tecnológico que puede representar el desarrollo de nuevos materiales en nuestra sociedad es, sin duda, de gran magnitud.

La investigación y desarrollo de nuevos materiales constituye una actividad básicamente multidisciplinar que requiere el concurso de la Física, la Química y la Ingeniería y que en la actualidad ha adquirido unos niveles muy elevados de conocimiento tanto científico como tecnológico. Este hecho hace posible el diseño de materiales con composición y propiedades muy específicas que, en su caso, pudieran ser requeridos para el correcto desarrollo de las tecnologías emergentes (energía, comunicación, transporte, salud, medio ambiente, etc.). Estas tecnologías modelarán el bienestar y progreso de los ciudadanos en las próximas décadas, al igual que ocurrió con los plásticos y semiconductores en los años cincuenta.

En el presente documento, un grupo de científicos del CSIC, que desarrolla su labor investigadora en este campo, ofrece una visión panorámica del estado del arte de I+D en nuevos materiales (cerámicos, metálicos, poliméricos, magnéticos), así como de sus aplicaciones más relevantes, tales como en nanotecnología, medicina, energía, medio ambiente y láseres de estado sólido. Finalmente, se ha elegido la radiación sincrotrón como técnica de caracterización de estos materiales.

La extensión necesariamente limitada de esta publicación ha obligado a realizar una selección de los posibles temas y contribuciones que podrían cubrir un tema tan amplio como el de los nuevos materiales. Esperamos que en un futuro cercano, un nuevo número de esta colección nos permita tratar con la suficiente extensión los materiales, aplicaciones y enfoques que aquí no ha sido posible.

Conviene recordar que el principal objetivo que persigue este documento es, por una parte, divulgar el conocimiento científico y tecnológico y, por otra, involucrar a las nuevas generaciones en la investigación y desarrollo de los materiales del futuro.

CARMEN MIJANGOS

JOSÉ SERAFÍN MOYA

JOSÉ SERAFÍN MOYA

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. ICMM-CSIC

1. Materiales cerámicos avanzados

La cerámica tradicional

España es uno de los países más destacados a nivel mundial en la producción de materiales cerámicos de los llamados tradicionales, a saber: ladrillos y tejas, cerámica de mesa, cerámica sanitaria, porcelana artística, pavimentos cerámicos, aisladores cerámicos y ladrillos refractarios. La producción de este sector ha alcanzado en los últimos años un elevado nivel de automatización y su volumen de facturación significa casi el 2% del PIB. Al tratarse de procesos que requieren tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (>1.100°C) la industria cerámica se caracteriza por unos altos consumos de energía y un control exhaustivo de los niveles de contaminación ambiental. Por esta razón actualmente una parte

importante de la innovación tecnológica en este sector está orientada a minimizar los niveles de consumo específico de energía y de contaminación y otra parte sustancial a lo que se denomina *innovación de producto*.

La cerámica tradicional se ha beneficiado directa e indirectamente de los avances conseguidos en los grandes desarrollos y programas de investigación que se han llevado a cabo en la búsqueda de nuevos materiales, de la misma manera que la industria tradicional del automóvil se beneficia de los avances conseguidos en la Fórmula-1. Es decir: a) incorporando nuevos procesos de fabricación; b) optimizando la relación microestructura/propiedades, y c) incorporando nuevas



Figura 1.1. Materiales cerámicos tenaces para aplicaciones estructurales de circonia, troqueles, guías, herramientas (superiores) y nitruro de silicio, rodamientos y componentes de motores (inferiores) y sus correspondientes microestructuras [a), b)].

herramientas y nuevos conceptos al proceso de control de calidad de sus productos y, por tanto, mejorando su competitividad en un mercado cada vez más globalizado.

Por tanto la investigación y desarrollo de nuevos materiales cerámicos, no sólo sirve, como veremos a continuación, para propiciar el desarrollo de las tecnologías emergentes y por ende mejorar la calidad de vida de los ciudadanos sino también para potenciar y mejorar la competitividad de los materiales cerámicos tradicionales.

La cerámica avanzada. Estado del arte

El apasionante desarrollo que ha sufrido la cerámica en las últimas décadas ha estado conducido más por la “necesidad” que por el “azar”.

La histórica crisis del petróleo de 1973 acabó con el sueño dorado de la energía barata e hizo que los procesos

productivos cambiaran drásticamente para disminuir los consumos energéticos. Para ello, los techos de temperatura han de ser elevados por encima del de las aleaciones y superaleaciones metálicas, haciendo que los materiales cerámicos tengan que desempeñar un papel mucho más activo y a veces crítico en las nuevas tecnologías.

Aun siendo los materiales cerámicos los primeros que aparecen en la historia del hombre, muy por delante de los metales, el nivel en que se encuentra su desarrollo a principios de los setenta puede ser calificado de muy rudimentario.

Por ello, podemos afirmar que lo que hoy entendemos por cerámica estructural tiene su origen no hace más de treinta años. Es, por tanto, un campo muy reciente de investigación y desarrollo.

Para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos hubo que empezar por disminuir el tamaño de sus defectos críticos mediante un cambio dramático en el procesamiento de los sistemas particulados de partida. A tal efecto, emerge una nueva ciencia, la ciencia del procesamiento cerámico, que tiene su origen en un famoso *meeting* cuyas contribuciones recoge el libro *Ceramics before firing*, editado por Onoda y Hench en 1978. En España merece ser destacada la contribución

en este campo del equipo liderado por el profesor S. de Aza desde el punto de vista de los diagramas de equilibrio de fases una herramienta de gran utilidad para entender las reacciones que pueden tener lugar a elevada temperatura en sistemas multicomponentes.

La segunda gran limitación de los materiales cerámicos estriba en su intrínseca fragilidad. Los materiales cerámicos son susceptibles de rotura catastrófica. Cuando un jarrón de porcelana impacta en su caída se inician grietas que se propagan a una velocidad próxima a la del sonido fracturando el jarrón en múltiples trozos que a su vez generan superficies frescas de fractura. La energía del impacto se ha invertido en la creación de nuevas superficies. Si el jarrón hubiera sido metálico se habrían producido sólo abolladuras, es decir, la energía del impacto se habría consumido en forma de deformación plástica.

En este contexto, el descubrimiento en 1975 por Garvie *et al.* de los mecanismos de reforzamiento de matrices cerámicas mediante la incorporación de elementos microestructurales no lineales (p.e. partículas de ZrO_2 parcialmente estabilizada que pueden sufrir una transformación de fases de naturaleza martensítica, similar a la que se produce en los aceros templados)

abrió una avenida de investigación que ha dado frutos espectaculares. Aquellas propiedades inherentes a los materiales cerámicos que los distinguen de los metales y los plásticos, como son su elevada estabilidad química (son altamente resistentes tanto a los ácidos como a las bases), su dureza y su refractariedad, se potencian decididamente si se disminuye su fragilidad y abre el camino de la cerámica hacia aplicaciones estructurales de elevada responsabilidad, impensables antes de este acontecimiento científico.

En la actualidad está claramente establecido que las propiedades mecánicas de un material cerámico están íntimamente relacionadas con aspectos de su microestructura. Propiedades tales como módulo de rotura (σ_r), tenacidad (K_{Ic}), resistencia a la fatiga y resistencia a la deformación en caliente están dictadas por entidades microestructurales dispersas, tales como segundas fases (partículas metálicas, nanopartículas, micro fibras, micro plaquetas, etc.).

En el caso concreto de los materiales cerámicos con una fase dispersa de circonia sus propiedades mecánicas (el módulo de rotura está relacionado con el tamaño crítico de defecto, c , mediante la expresión: $\sigma_r = Cte \cdot K_{Ic} \cdot c^{-1/2}$), se incrementaron

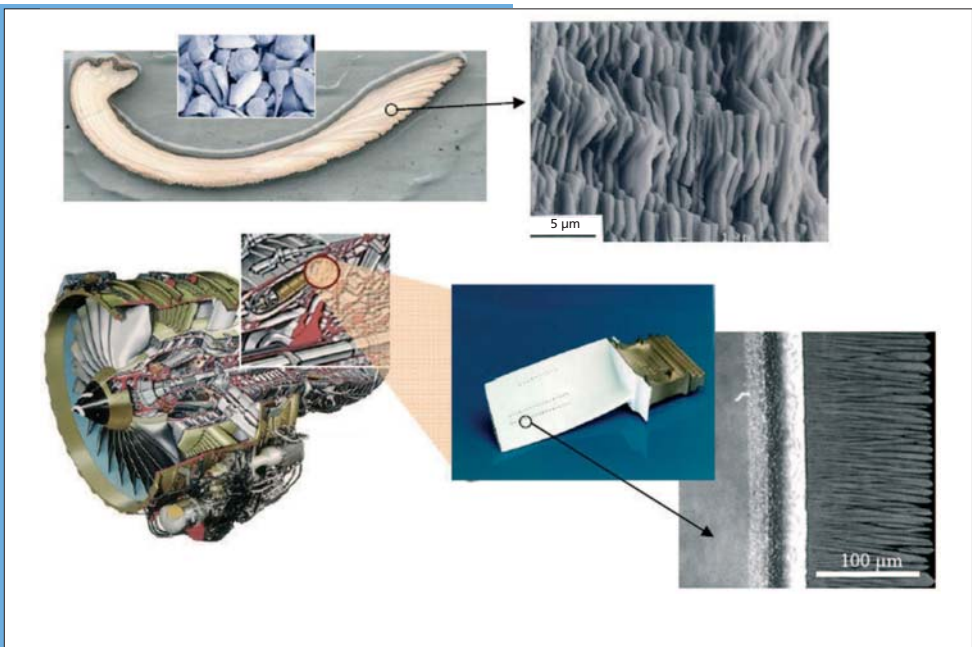


Figura 1.2. Materiales laminados: concha de molusco (superior) y álabe de motor de turbina de gas con un recubrimiento laminar que actúa como barrera térmica (inferior).

de manera espectacular, pasando de unos valores máximos para la alúmina de 500MPa en el año 1970 hasta los 2500MPa para los materiales compuestos alúmina-circonia parcialmente estabilizada con itria (Y-TZP) obtenidos a finales de los años ochenta. Estos valores de resistencia mecánica claramente compiten con los correspondientes a los mejores aceros del mercado. Ello ha sido debido a dos factores fundamentales, a) el refinamiento de la microestructura a niveles submicrométricos (disminución del defecto crítico c), y b) el aumento de la tenacidad K_{Ic} como consecuencia

de la transformación martensítica de las partículas submicrométricas de circonia localizadas en el entorno de las grietas.

Como consecuencia de esta *revolución* en la actualidad los materiales basados en circonia parcialmente estabilizada (Y-TZP, Mg-TZP, alúmina/ Y-TZP, mullita/ Y-TZP) están plenamente introducidos en el mercado y se utilizan en aplicaciones estructurales de gran responsabilidad (boquillas para la extrusión de metales, para la industria textil, bombas y válvulas para ser usadas en ambientes corrosivos, etc.).

Otra importante familia de materiales cerámicos estructurales que se ha desarrollado en los últimos veinte años son los basados en nitruro de silicio. Este tipo de materiales (carburos, boruros y nitruros) como consecuencia de su enlace covalente poseen elevados módulos elásticos y elevada dureza. Particularmente el nitruro de silicio se obtiene mediante sinterización bajo presión a muy elevada temperatura ($>1.800^{\circ}\text{C}$) con una microestructura compuesta por granos elongados monocristalinos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 >10\mu\text{m}$, que le sirven de auto reforzamiento, embebidos en una delgada película vítrea. Este material está particularmente indicado para aplicaciones estructurales a elevada temperatura así como en cojinetes

y en herramientas de corte por su elevada dureza.

En la actualidad, como consecuencia del extraordinario progreso que han experimentado las nuevas tecnologías (biotecnología, robótica, aeroespacial, defensa, etc.), la fuerza conductora que inspiró los grandes desarrollos de nuevos materiales a finales del siglo XX ha pasado de ser “una solución en busca del problema” a “un problema en busca de una solución satisfactoria”. En este nuevo escenario la investigación y la sociedad están obligadas a establecer sinergias y sólidas vías de comunicación que propicien la búsqueda de estas requeridas soluciones satisfactorias.

Materiales cerámicos bioinspirados

La Naturaleza constituye una fuente inagotable de inspiración para diseñar nuevos materiales cerámicos con propiedades únicas. A través de

millones de años la Naturaleza ha diseñado estructuras complejas jerarquizadas para satisfacer plenamente funciones muy específicas, por ejemplo, estructuras laminadas o con gradiente de composición. La concha de una oreja de mar del mediterráneo está constituida por capas rígidas de carbonato cálcico (aragonito) de $l \approx 1 \mu\text{m}$ de espesor unidas entre sí por una de cemento orgánico de espesor manométrico (proteína). Como consecuencia de esta especial configuración la concha posee una resistencia mecánica diez veces superior a la de los monocristales de aragonito. Un ejemplo paradigmático de un material con gradiente de composición lo constituye la caña de bambú. La caña está constituida por una matriz continua reforzada por fibras de celulosa. Estas fibras están distribuidas de tal forma que su concentración decrece monótonicamente del exterior al interior. Debido a esta especial configuración, la caña de bambú

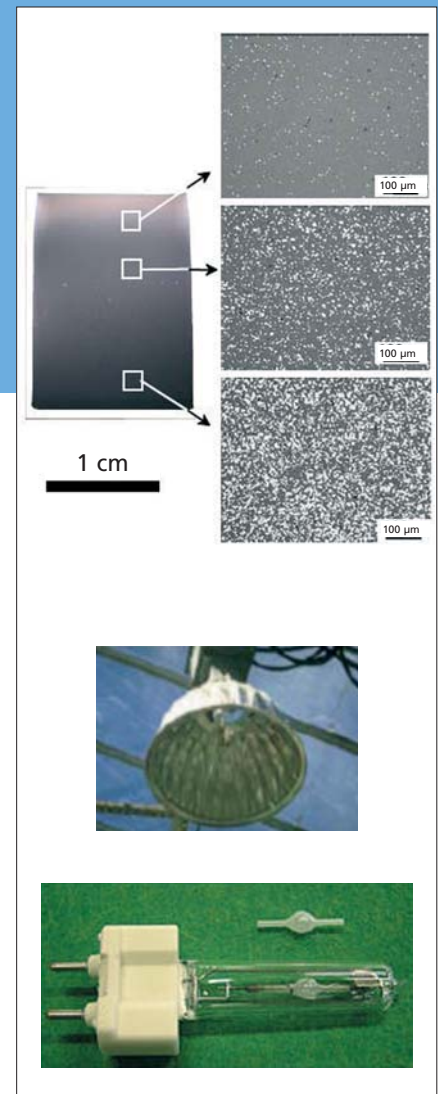


Figura 1.3. Materiales compuestos cerámica-metal con gradiente de composición: cilindro de mullita-Mo obtenido en el ICMN-CSIC y lámpara de halógeno de alta intensidad con interconectores cerámica-metal con un gradiente continuo de composición.

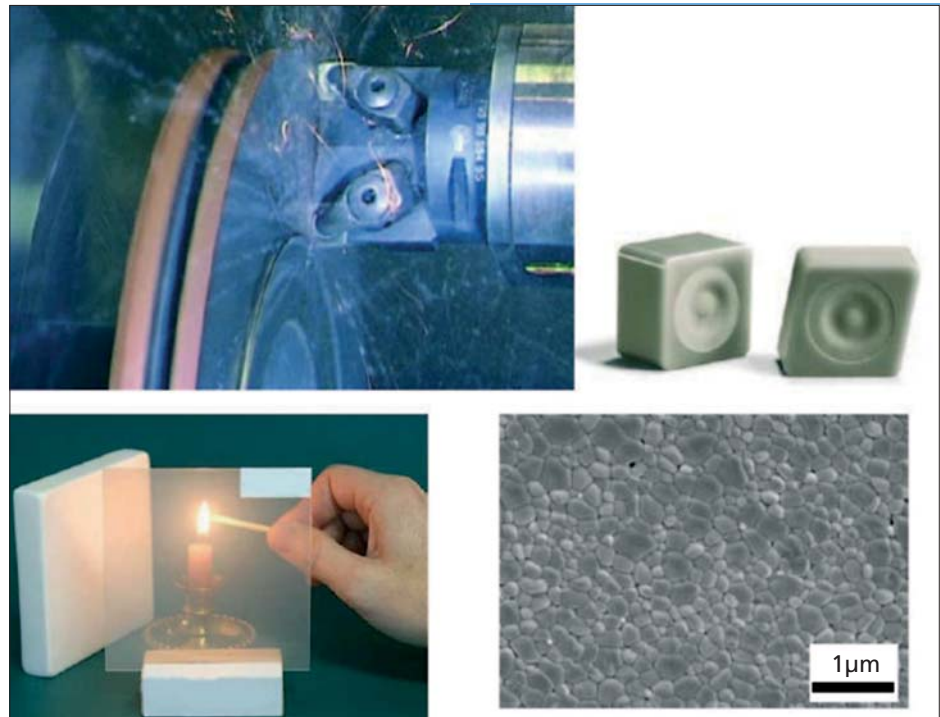
Figura 1.4. Lámparas halógenas iluminando un estadio de fútbol.



posee una excelente flexibilidad y muy elevada resistencia mecánica (400MPa).

Estructuras laminadas

Los compactos cerámicos laminados ofrecen una oportunidad única para el diseño *ad hoc* de materiales con microestructuras y microarquitecturas complejas que pueden satisfacer los requerimientos de las nuevas tecnologías. Usando diferentes vías de procesamiento (colado secuencial de barbotinas, colado en cinta, inmersión secuencial de sustratos, en fase vapor, etc.) en la actualidad se han obtenido en distintos laboratorios de Europa, Japón y USA diferentes tipos de materiales cerámicos laminados y recubrimientos laminados tales como: a) laminados compatibles con interfases rígidas, por ejemplo, alúmina-alúmina (Y-TZP); b) materiales laminados incompatibles, por ejemplo, alúmina-titania, alúmina-circón; c) recubrimientos reactivos sobre sustratos cerámicos, por ejemplo, alúmina-dolomita para dar mediante calcinación a 1.650°C recubrimientos texturados de hexaluminato cálcico; y d) barreras térmicas sobre sustratos metálicos, por ejemplo, recubrimientos de circonia-alúmina sobre álabes de turbina de gas de superaleaciones de Ni.



Materiales cerámicos con gradiente de composición

Este concepto aparece en Japón por primera vez en el año 1985. Un material con gradiente de composición es aquel que posee una estructura tal que una determinada propiedad varía a lo largo del volumen, por ejemplo dureza, conductividad térmica, constante dieléctrica, etc. Los primeros estudios se llevaron a cabo con materiales compuestos metal-cerámica siguiendo una ruta pulvimetalúrgica.

Figura 1.5. Materiales cerámicos nanoestructurados: herramienta de corte de carburo de titanio-nanocarburo de boro cúbico para el mecanizado del acero. Alúmina nanoestructurada transparente y microestructura de una placa obtenida dentro del proyecto de la UE NANOKER.

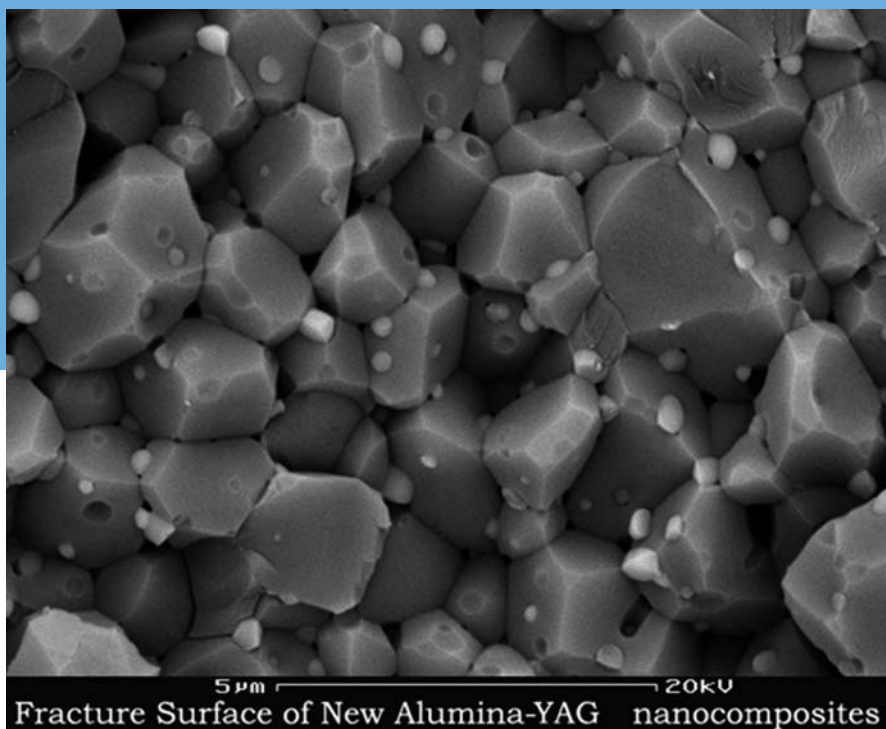


Figura 1.6. Superficie de fractura del material cerámico nanoestructurado alúmina-nanoYAG donde se observan las nanopartículas de YAG situadas en los bordes de grano de la alúmina, lo que le confiere una elevada resistencia a la deformación bajo carga a elevadas temperaturas (>1.200°C).

El primer material cerámico con gradiente de composición (CGC) que se recoge en la literatura fue obtenido por un grupo de investigadores del CSIC en 1992 mediante colaje secuencial de barbotinas de alúmina y circonia parcialmente estabilizada con ytria. A partir de entonces se han obtenido por diferentes rutas CGC de alumina-circonia, alúmina-mullita, alúmina-hidroxiapatito, materiales cerámicos con gradiente de porosidad, etc.

Haciendo uso de este concepto se pueden diseñar materiales capaces de llevar a cabo funciones específicas que no pueden ser satisfechas por ningún

material cerámico monolítico. Tal es el caso de los nuevos materiales compuestos cerámica-metal con un gradiente de composición continuo. Estos materiales son básicamente heterogéneos de manera que por un extremo pueden poseer una elevada conductividad eléctrica y térmica, mientras que por el extremo opuesto pueden ser aislantes perfectos. A partir de barbotinas estables de sistemas particulados submicrométricos mullita-Mo o sílice-Mo y mediante un proceso de segregación controlada y filtración bajo presión seguido de un tratamiento térmico en vacío

a 1.650°C, se han obtenido probetas cilíndricas con densidad próxima a la teórica y con un gradiente de composición continuo de Mo con el umbral de precolación situado aproximadamente a la mitad de la altura de la probeta. Estos cilindros con gradiente de composición continuo han encontrado recientemente una aplicación de alta responsabilidad como interconectores en lámparas halógenas de alta intensidad sirviendo a su vez de electrodo y de componente de sellado de la lámpara. Estas lámparas poseen una alta estabilidad lumínica, no explotan y tienen una vida media >4.000h, diez veces mayor que las convencionales del mercado.

Materiales cerámicos nanoestructurados

Si el tamaño de la microestructura de los materiales cerámicos oxídicos monofásicos (alúmina, circonia, mullita, espínela) se reduce

sensiblemente por debajo de $1\mu\text{m}$, hasta el nivel de los nanómetros (1nm es la milésima parte de $1\mu\text{m}$) y a su vez se elimina por completo la porosidad residual, mediante procesos de sinterización no convencionales (sinterización en vacío o mediante sinterización bajo presión asistida por pulsos eléctricos “Spark Plasma Sintering”) se aumenta notablemente su resistencia mecánica y su dureza a la vez que se hace transparente. Este hecho abre extraordinarias posibilidades para la utilización de estos materiales en aplicaciones de muy elevada responsabilidad, como por ejemplo ventanas ópticas en el rango del IR-V ($0,4\mu\text{m} < \lambda < 5\mu\text{m}$) para equipos aeroespaciales donde una elevada transparencia ha de conjugarse con

una alta resistencia mecánica ($\sigma_f = 1\text{GPa}$) y elevada dureza ($H_v > 20\text{GPa}$).

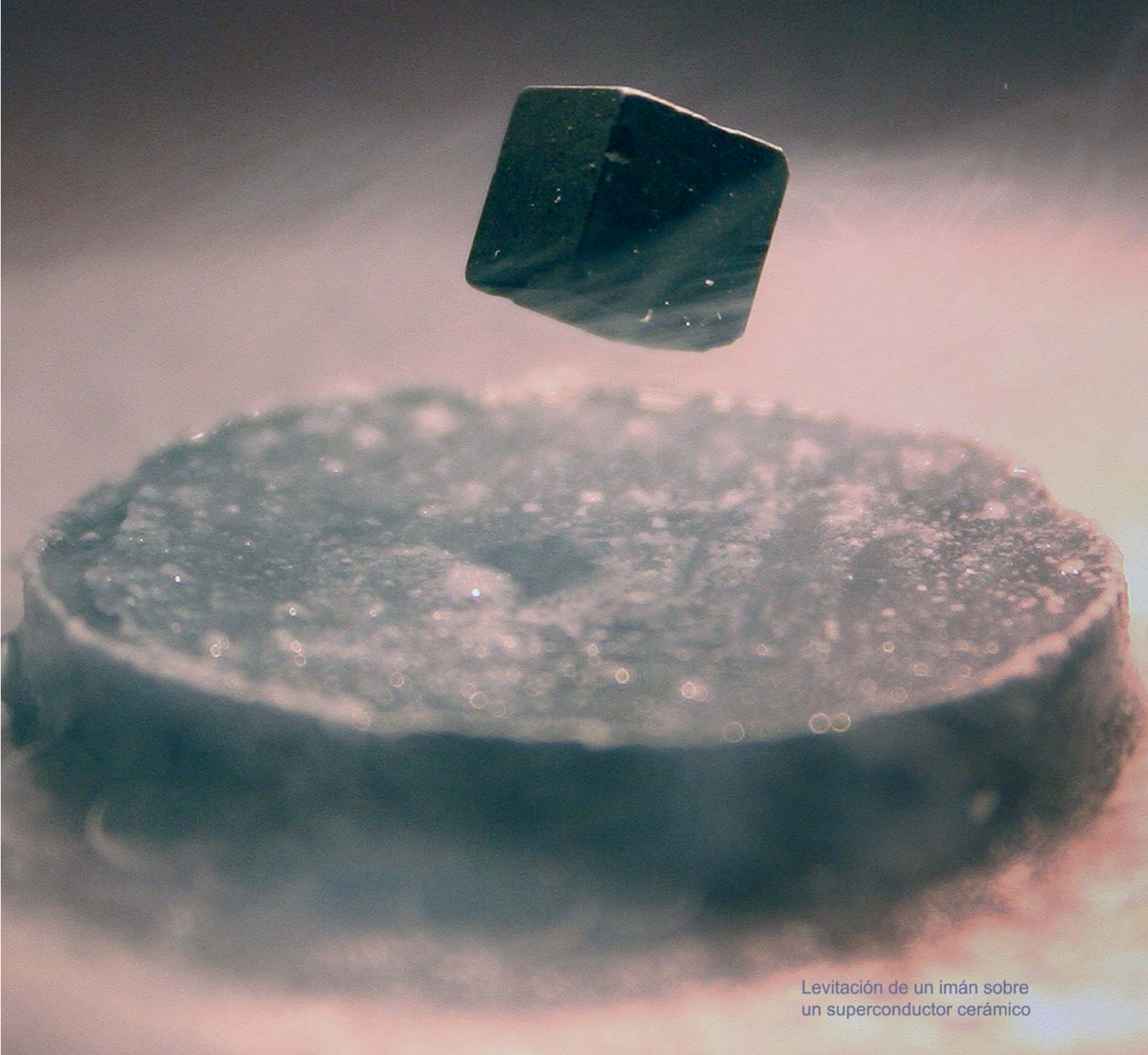
Por otro lado los materiales compuestos nanoestructurados del tipo óxido/nano-óxido, óxido/nano-carburo, carburo/nano-carburo u óxido/nano-metal ofrecen un amplio abanico de posibilidades como futuros biomateriales, componentes estructurales o materiales superduros. Tal es el caso de la alumina-nanoYAG (5% vol.) donde las nanopartículas del granate de alumina e itria (YAG) por estar localizadas en los bordes de grano de la alumina, los anclan y en consecuencia aumentan la resistencia a la deformación bajo carga a temperaturas elevadas ($< 1.200^\circ\text{C}$) hasta tres veces por encima de la alumina policristalina.

El diamante es el material más duro que se conoce, sin embargo, no puede

utilizarse para el mecanizado del acero ni del silicio ya que reacciona con ellos degradándose. La búsqueda de materiales que puedan ser usados como herramientas de corte para el mecanizado del acero y del silicio constituye en la actualidad un objetivo de enorme importancia tecnológica. Los materiales compuestos nanoestructurados del tipo alumina/nano-TiC, TiC/nano-cBN y alumina/nano-(Ni, W) alcanzan valores de dureza $> 30\text{GPa}$, son químicamente estables frente al hierro y al silicio y constituyen en la actualidad la apuesta más plausible para el mecanizado de alta velocidad de aceros duros, una etapa crucial en todo proceso de fabricación de la moderna industria metalurgia.

Bibliografía

- CERAMIC PROCESSING BEFORE FIRING, Ed. G. Y. Onoda and L.L. Hench, J. Wiley & Sons 1978.
- GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T.: “Ceramic Steel?”, *Nature* 258, 703-704 (1975).
- MOYA, J. S.: “Layered Ceramics”, *Adv. Mat.*, 7, 185-189 (1995).
- PADTURE, N. P.; GELL, M.; JORDAN, E. H.: “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications”, *Science*, 296, 280-284 (2002).
- PECHARROMÁN, C. AND MOYA, J. S.: “Experimental Evidence of a Giant Capacitance in Insulator-Conductor Composites at the Percolation Threshold”, *Adv. Mater.* 12 [4] (2000) 294-297.
- PECHARROMAN, C.; ESTEBAN-BETEGÓN F.; BARTOLOMÉ J. F.; RICHTER G. y MOYA J. S.: “Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticles Composites”, *Nano Letters* 4 (2004) 747-751.
- RODRÍGUEZ, M. A.; DE AZA, S.; PEÑA P.: “Reaction Sintering of Zircon-Dolomite Mixtures”, *J., Eur. Ceram. Soc.* 21 (3) 343-354 (2001).
- UMEMOTO A. y HAYASHI K.: “High-Intensity Discharge Lamp With Mo-SiO₂ Functionally Graded Material”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [3] 1133-1135 (2006).



Levitación de un imán sobre
un superconductor cerámico

2. Nuevos materiales metálicos

Introducción

Desde hace aproximadamente 9.000 años, la historia de la Humanidad ha estado siempre ligada al empleo de los materiales metálicos. El conocimiento de sus propiedades y las destrezas en su obtención y transformación han ido marcando, sucesivamente, las distintas etapas históricas a través de las que la especie humana se ha desarrollado (Edad del Cobre —7.000 a.C.—, del Bronce —2.800 a.C.— o del Hierro —1.500 a.C.—). El descubrimiento de que la fusión y mezcla de metales cambiaba drásticamente las propiedades de éstos constituyó un hito en nuestro desarrollo, que dejaba entrever el valor estratégico, comercial y vital de los metales. El advenimiento de la Revolución Industrial

y sus posteriores desarrollos tecnológicos nunca hubieran sido posibles sin el concurso de los materiales metálicos.

Este largo recorrido podría hacer pensar que los metales y sus aleaciones son algo anticuado, falto de innovación o de escaso desarrollo científico. Pero la realidad es radicalmente distinta. Resulta curioso comprobar cómo los primeros en descubrirse, como el cobre, el estaño, la plata, el oro y el hierro, siguen siendo referente obligado en los avances científicos y tecnológicos de nuestros días. Por ejemplo, sería impensable hablar de superconductores y no pensar en el cobre, el primer elemento metálico del que se tiene constancia; o mirar las impresionantes plataformas petrolíferas del Mar del Norte, con

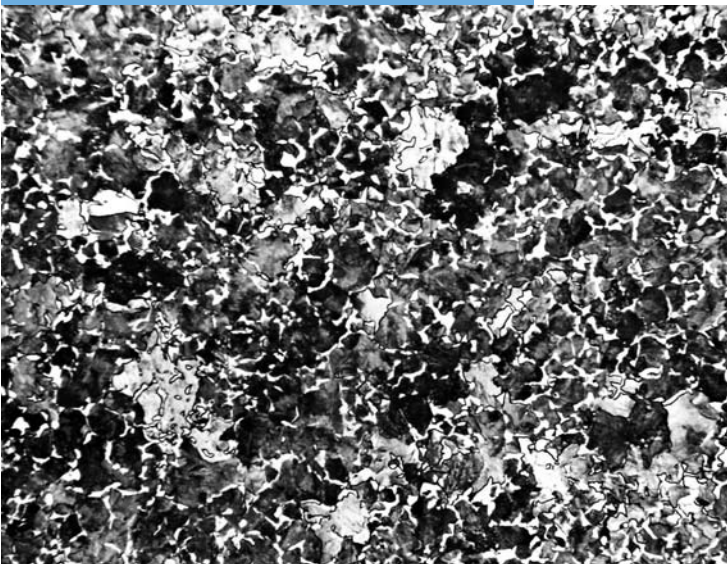


Figura 2.1. Estructura de un acero antes (izda.) y después de un tratamiento térmico (dcha).

Foto: V. López, CENIM.

alturas de hasta 270 metros (120 metros más que la Torre Picasso de Madrid) y no volver la vista al hierro. ¿Qué es lo que hace posible que materiales con tanta solera sigan estando de permanente actualidad? La respuesta es sencilla: la investigación incesante sobre sus propiedades físicas y químicas.

Los avances conseguidos, sobre todo en el último cuarto del siglo XX, en caracterización, análisis y procesado de materiales han permitido el desarrollo de nuevos materiales específicamente diseñados para soportar condiciones extremas de trabajo. De todos los elementos químicos actualmente conocidos, una

gran mayoría son metales. Esto da idea de la gran variedad de aleaciones existentes, por lo que sólo será posible, en estas páginas, esbozar un pequeño panorama de los nuevos materiales metálicos. Por esta razón, nos centraremos en tres ejemplos de los llamados materiales metálicos estructurales. La investigación científica persigue conseguir unos materiales que combinen, junto con su viabilidad económica (costes de producción aceptables): elevadas propiedades mecánicas (alto límite elástico, carga de rotura y dureza, resistencia a la fatiga y al desgaste, tolerancia al daño); elevada resistencia a la corrosión y a la

oxidación a altas temperaturas, y procesado susceptible de aplicación industrial y fácil disponibilidad de los constituyentes de la aleación.

Para conseguir esto vamos a jugar con la composición (elementos constitutivos de la aleación) y con la microestructura de los metales. Los metales están formados por agregados policristalinos de diversos tamaños, formas y composiciones. Por tanto, actuar sobre ambas variables —composición y microestructura— nos va a permitir la optimización de las propiedades de casi todas las aleaciones metálicas. La modificación microestructural se basa en el estudio de las transformaciones de fases en estado sólido. Como hemos dicho anteriormente, las aleaciones metálicas suelen estar compuestas por muchos elementos por lo que son polifásicas a temperatura ambiente y tienen un alto potencial de transformación por aplicación de ciclos térmicos o termomecánicos. Un claro ejemplo lo tenemos en la figura 2.1. a y b. En la

primera tenemos una estructura típica de un acero con ferrita y perlita. Y en la segunda se presenta el mismo material transformado en martensita, tras recibir un tratamiento térmico por encima de 750°C.

Los nuevos materiales metálicos

El acero: un nuevo material

La revolución siderúrgica se inició por Henry Bessemer en 1855 al desarrollar un convertidor con soplado de aire que permitía el paso del arrabio al acero. Desde entonces, la industria siderúrgica ha estado en primera línea del avance tecnológico gracias a un esfuerzo combinado de investigación y desarrollo, tanto en las propias empresas como en los centros de investigación. A esto ha ayudado su bajo coste en comparación con otros materiales estructurales, su disponibilidad y su gran variedad en composiciones

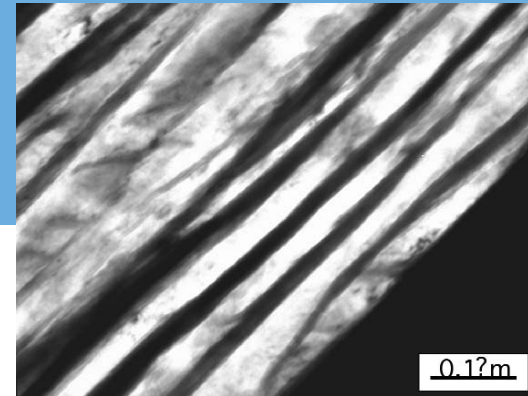


Figura 2.2. Detalle de una pluma superbainítica nanoestructurada (fase más clara: ferrita bainítica de 30 nm de espesor medio, fase oscura: láminas delgadas de austenita retenida, de unos pocos nm).

Foto: Grupo de investigación MATERIALIA del CENIM/CSIC.

y propiedades, calculándose en más de 2.000 los tipos de acero existentes en la actualidad.

Como muestra la última gran obra de ingeniería civil: la Torre Taipei. Con una altura de 509 m y 101 plantas, su edificación se basa en 8 pilares de acero de 80 mm de espesor. Además, a partir de la planta 62 está construida íntegramente con cinco tipos de aceros que conjugan alta resistencia con ductilidad (capacidad para adquirir pequeñas deformaciones por efecto de los terremotos). Estos aceros se han obtenido mediante el proceso TMCP (Thermo-Mechanical Control Process), que permite controlar resistencia mecánica, tenacidad y soldabilidad por modificación de la microestructura.

Las propiedades de los aceros actuales nada tienen que ver con las de los producidos años atrás. En la década de los ochenta, la industria del automóvil se revolucionó con la aparición de los llamados aceros HSLA (acrónimo de High-Strength Low-Alloy Steels) que permitieron reducir el peso de las carrocerías en un 35%. Además, sus características mecánicas suponían un vuelco con respecto a los aceros al carbono convencionales: su límite elástico pasaba de 300 MPa —típico de los aceros hasta entonces empleados—

a 550 MPa, mejorándose sustancialmente la resistencia al impacto y a la torsión. Estos aceros con un contenido en C del 0,15% incorporaban distintas proporciones de aleantes como el Ti, V o Nb.

En estos últimos veinte años, y esto demuestra el dinamismo de la investigación científica, estos aceros han quedado superados por la nueva generación de aceros avanzados de alta resistencia, con cargas de rotura de, por ejemplo, 1500MPa (¿se imagina colgar una masa de 150 kg de un hilo de sección 1 mm² sin que se rompa?). Esta revolución ha dado como fruto la aparición de nuevas familias de aceros, como los de *fase dual* cuya microestructura está compuesta principalmente por ferrita, que proporciona ductilidad al material, e islas de martensita, que le confieren resistencia. O los aceros TRIP (acrónimo de Transformation Induced Plasticity), con una estructura de ferrita, bainita y austenita, que proporciona una excelente ductilidad (permite conformar piezas de difícil geometría) y un endurecimiento por transformación martensítica durante el proceso de deformación. Esto se traduce en que un impacto sobre el material, lejos de romperlo, lo endurece, repercutiendo de manera directa sobre la seguridad del vehículo.

Y la investigación continúa.

El siguiente paso son dos nuevas familias de aceros: los TWIP (Twinning Induced Plasticity) y los superbainíticos. Los primeros con ultra alto contenido en manganeso (hasta 25%) conjugan muy alta resistencia con extrema ductilidad. Este nuevo tipo de aceros presenta complejas microestructuras, mezcla de martensita, bainita y/o austenita retenida que permiten el tan deseado efecto de endurecimiento por transformación. Los aceros superbainíticos libres de carburos fundamentan sus excelentes propiedades de resistencia (-2,2GPa) y tenacidad (capacidad de absorber energía sin romperse) en la formación de microestructuras nanoestructuradas como la presentada en la figura 2.2.

No cabe duda: estamos en la Edad del Acero, ¿qué será lo próximo que nos presente este nuevo material?

Aleaciones de aluminio: materiales en evolución

En poco más de ciento cincuenta años, el aluminio y sus aleaciones han pasado de ser desconocidas (en 1900 se consumían 8.000 kg de aluminio) a rodearnos en nuestra vida cotidiana (en 1999 el consumo mundial fue de 24 millones de toneladas), pudiendo considerarse como el gran competidor



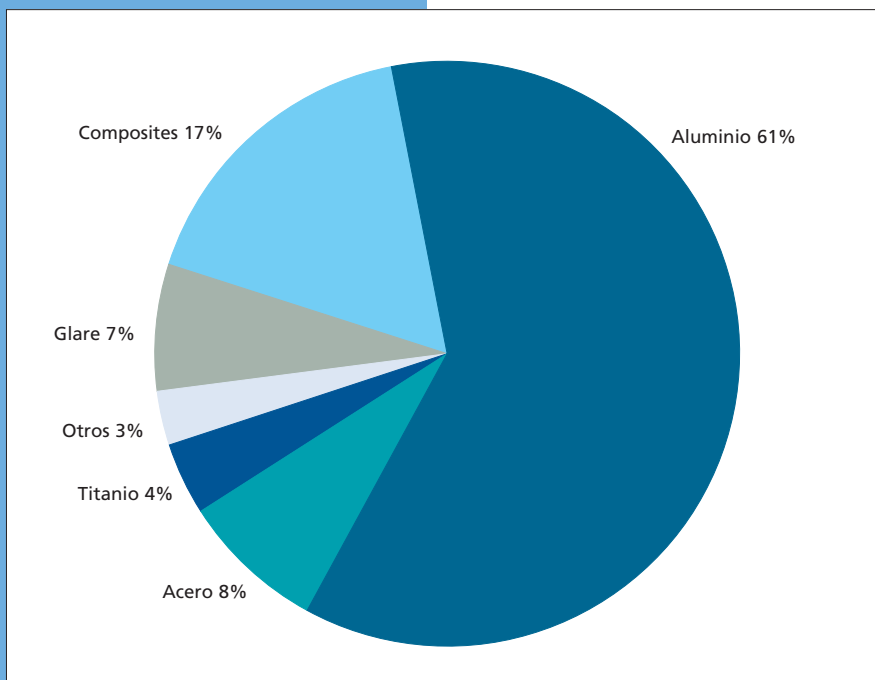


Figura 2.3. Distribución de materiales en el AIRBUS 380.

del acero para algunos usos estructurales.

No cabe duda de que su baja densidad ($2,7 \text{ g/cm}^3$ frente a los $7,8 \text{ g/cm}^3$ del acero) hace que su aplicación en el transporte, sobre todo el aerospacial, sea prioritaria. A esto hay que añadir su gran resistencia a la corrosión y sus increíbles propiedades mecánicas superiores, incluso, a las de muchos aceros. Los nuevos materiales metálicos de uso aerospacial tienen además un reto añadido: la tolerancia al daño. Dicho de otra forma, la capacidad de seguir operando en

condiciones de seguridad cuando se ha producido un daño en la estructura. Para entender este concepto hagámonos la siguiente pregunta: ¿qué pasaría si se produjera una pequeña grieta en un avión con trescientos pasajeros a bordo a 8.000 metros de altitud? Las nuevas aleaciones de aluminio tienen la respuesta: resisten sin romperse.

Al igual que los aceros, la familia de las aleaciones de aluminio es vasta y sus propiedades físico-químicas dependerán de la combinación adecuada de sus aleantes (Cu, Mn, Si, Mg, Zn o Li), lo que las conferirá un uso específico.

En la figura 2.3. se presenta la distribución de materiales empleados en la construcción del avión de pasajeros más grande jamás desarrollado: el AIRBUS 380, auténtico prodigio de la investigación cooperativa europea. Como podemos ver, el 61% de la estructura está hecha de aleaciones de aluminio, siendo las dos principales aleaciones la 2024 (Al-Cu) y la 7075 (Al-Zn). Ambas fueron inicialmente desarrolladas en los años cuarenta pero han sido mejoradas sucesivamente con nuevas versiones como, por ejemplo, la 7085. Junto a estas nuevas aleaciones aparece el glare, nuevo material compuesto de aleación de aluminio y vidrio laminados de manera conjunta formando multicapas, por lo que

presenta una alta resistencia al desgaste y al impacto.

No podemos olvidar las aleaciones de la serie 6000, con una reducción del 3% en peso en comparación con la 2024. Tampoco debemos dejar en el tintero las aleaciones de Al-Mg con adiciones de Sc por su excepcional comportamiento mecánico. O las aleaciones de Al-Li, desarrolladas a finales de los ochenta y que presentaban como novedad una disminución en su densidad ($2,54 \text{ g/cm}^3$), así como un aumento en su módulo elástico. Ambas propiedades mejoraban sensiblemente las de las aleaciones de aluminio convencionales. En estos momentos se está trabajando ya sobre la tercera generación de aleaciones de Al-Li, superando las limitaciones iniciales de baja tenacidad y apostando por la incorporación de nuevos elementos de aleación y tratamientos termomecánicos. Además, estas nuevas aleaciones pueden soldarse, lo que abre nuevas perspectivas para su empleo en el fuselaje del avión.

La irrupción de nuevos materiales no metálicos ha supuesto un acicate para la investigación sobre nuevas aleaciones. Sin embargo, y por razones obvias, el paso del laboratorio a la producción no es tarea ni fácil ni rápida. El comprensible conservadurismo

de la industria aeronáutica hace que los materiales desarrollados hoy tarden años hasta que llegan a las aeronaves. En los laboratorios de investigación se sigue trabajando sobre estas nuevas aleaciones para asegurar que todas sus propiedades superan los rigurosos límites técnicos y de seguridad aérea establecidos.

Otros materiales metálicos

Nacidos del acero al carbono, los inoxidable —vitales en el actual desarrollo tecnológico— han dado paso a toda una generación de nuevos materiales conocidos como superaleaciones. De entre la gran variedad de superaleaciones, las de base níquel suponen el 35% de toda su producción. Estas aleaciones, de uso tanto en la industria aeroespacial como en la de generación de energía, poseen características mecánicas excepcionales a altas temperaturas. Una hoja de turbina puede estar trabajando durante 35.000 horas a 1.200°C sin sufrir daños mecánicos ni de corrosión, lo que da idea de la resistencia de este tipo de materiales. En la actualidad, las turbinas pueden llegar a trabajar a 1.600°C , por lo que se han incorporado elementos del grupo del platino (Ru, Rh, Ir) que aumentan la resistencia de estos materiales a la fluencia lenta.

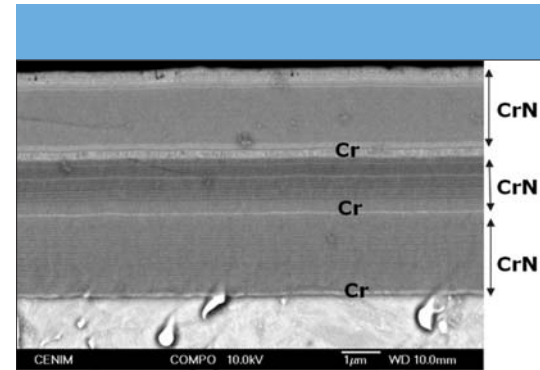


Figura 2.4. Recubrimiento multicapa de Cr-CrN depositado sobre un acero rápido para herramientas con el fin de mejorar su resistencia al desgaste.

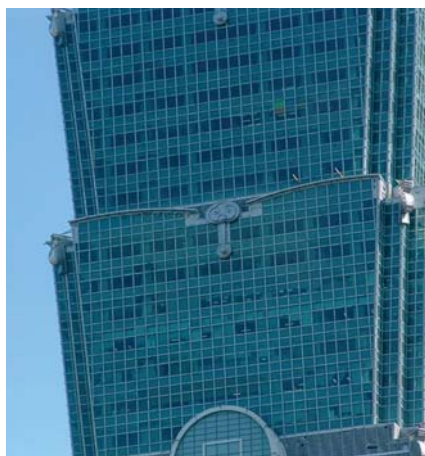
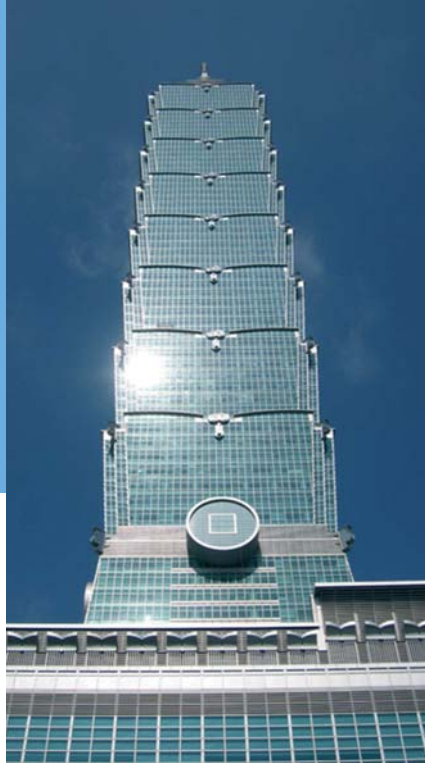


Figura 2.5. Fotos de la Torre Taipei 101. La torre de mayor altura del mundo (508 m) está construida con, al menos, cinco tipos diferentes de aceros y a partir de la planta 62 sólo con aceros de alta resistencia.

Fotos: Cortesía del profesor Harry Bhadeshia, Universidad de Cambridge.

Junto a las de níquel, las aleaciones de titanio ocupan otro puesto destacado como material avanzado en aplicaciones biomédicas, electrónicas, en la industria química o en usos marinos por su combinación de resistencia mecánica a temperaturas elevadas, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. La industria aeroespacial ha desarrollado diferentes aleaciones de Ti-Al-V con adiciones de Cr, Zr y/o Mo que con el debido tratamiento térmico presentan mejor resistencia a la fatiga y ductilidad que aceros con una sección mayor. Variaciones composicionales de estas mismas aleaciones han demostrado también su validez en la industria de la energía. Por ejemplo, en aplicaciones geotérmicas, aleaciones de Ti-Al-Ru son capaces de trabajar en condiciones de salmuera sin que se produzca ataque por corrosión. Igualmente, la excelente biocompatibilidad de las aleaciones

de titanio hace que su uso se extienda en prótesis osteoarticulares (como ejemplos citaremos las aleaciones de Ti-Mo-Zr-Fe o las de Ti-Nb-Ta-Zr). Íntimamente relacionados con el titanio se encuentran los intermetálicos (aleaciones en principio binarias) TiAl, NiTi u otros como el FeAl o el NiAl cuyo éxito radica en una elevada resistencia mecánica a temperaturas de hasta 600°C, gran resistencia a la corrosión y oxidación y su baja densidad, que permite su empleo en componentes aeroespaciales (motores) o en turbinas. Además, algunas de estas aleaciones poseen una cualidad excepcional: la memoria de forma. Esta propiedad hace que la aleación sea capaz de recuperar la forma inicial mediante la aplicación de temperatura o corriente eléctrica, lo que permite su uso en multitud de aplicaciones desde actuadores industriales a implantes

biomédicos como los conocidos “stents coronarios”, que permiten mantener abiertos vasos del organismo que de lo contrario no funcionarían en forma correcta.

En los próximos años, el reto medioambiental también jugará un papel importante en el desarrollo de nuevos materiales metálicos. La necesidad de reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera va a afectar tanto a los procesos tradicionales de fabricación (aquí se abrirían nuevos campos a la Ingeniería de Superficies) como a la incorporación de materiales más ligeros (lo que supone un menor consumo unitario de combustible).

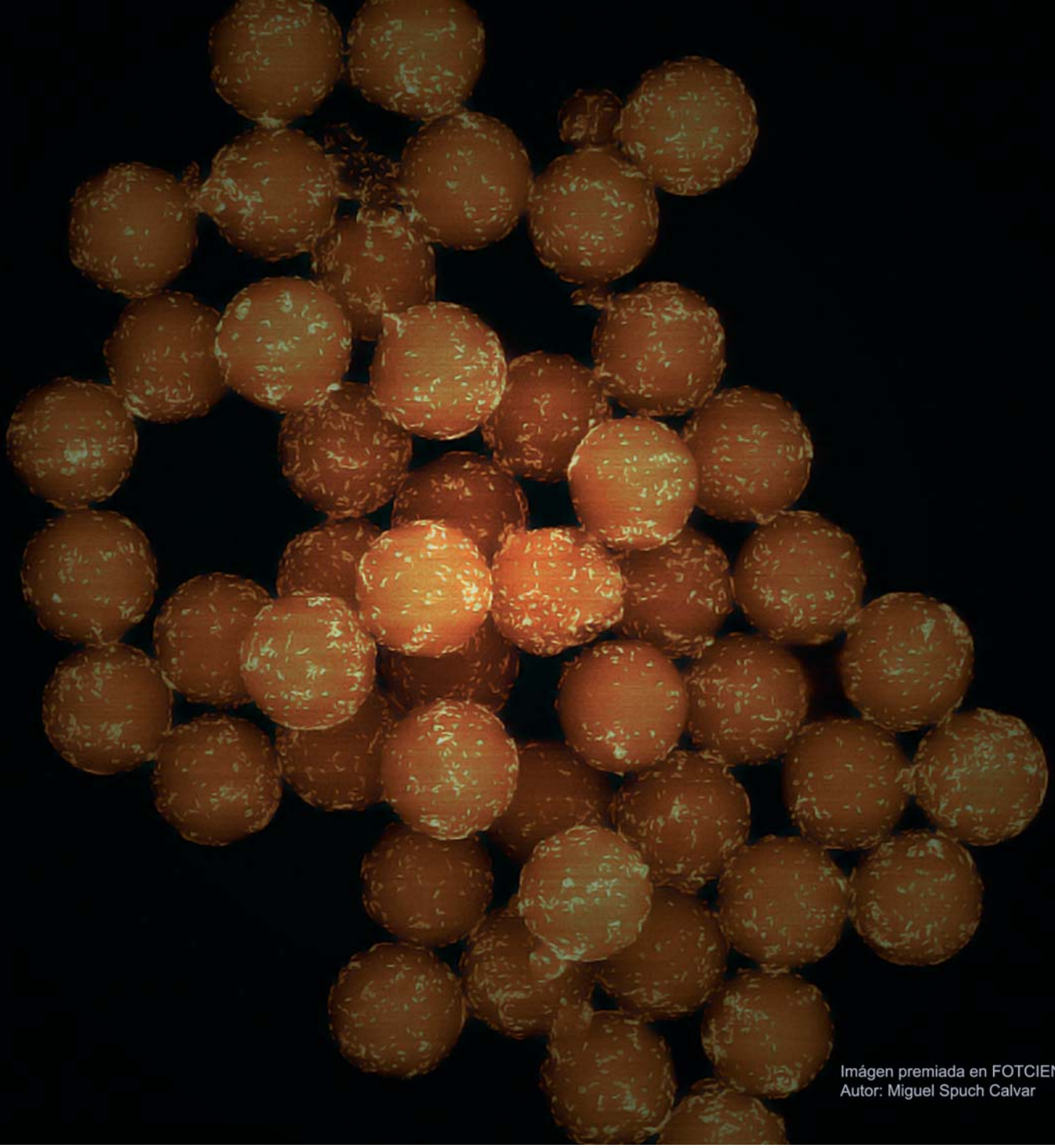
Entre 1991 y 2001, el consumo de combustible para automóviles aumentó en un 64%. Alcanzar las directivas europeas de reducción de gases efecto invernadero por km recorrido supondrá reducir la masa de los vehículos en un 10% para el 2010. Para ello será necesario recurrir al empleo de materiales más ligeros, como las aleaciones de magnesio (la densidad del Mg es sólo de 1,74 g/cm³). Partiendo de la clásica AZ91 (9%Al y 1%Zn) se han desarrollado nuevas aleaciones con elemento como el Ca o Y para proporcionarlas tanto mayor resistencia mecánica como al calor (la adición de Ca puede

aumentar hasta en 300°C el punto de ignición).

Aceros inoxidables, aleaciones de cobre, de zinc, nuevos materiales conseguidos en condiciones de no equilibrio (solidificación rápida), la metalurgia de polvos, las nuevas técnicas de modificación superficial y tantas aleaciones y procesos quedan fuera por falta de espacio que no de importancia. Estas páginas presentan un breve panorama de los nuevos materiales metálicos. Pero, como decíamos al principio, es sólo un pequeño botón de muestra. ¿Qué nos depararán los próximos veinte años?: sólo la investigación tiene la respuesta.

Bibliografía

- CSIC: *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. J. M. Abella (ed.). Colección Biblioteca de Ciencias, CSIC. Madrid, 2003. ISBN: 84-00-08166-8.
- CSIC: *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. A. J. Vázquez y J. de Damborenea (eds.). Colección Textos Universitarios, CSIC. Madrid, 2001. ISBN: 84 00-07920-5.
- MILLER W. S. et al.: “Recent development in aluminium alloys for the automotive industry”, *Materials Science and Engineering A*. 208 (2000) 37-49.
- WATARAI, H.: “Trend of Research and Development for Magnesium Alloys”, In *Science and Technology Trends, Quarterly Review 18* (2006) 84-97.
- WU X.: “Review of alloy and process development of TiAl alloys”, *Intermetallics*, 14 (2006) 1114-1122.
- Sobre aceros puede consultarse la página <http://www.key-to-stell.com/> en la que se puede encontrar abundante información sobre nuevos desarrollos de aceros o la del grupo de transformaciones de fase de la Universidad de Cambridge. <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/index.html>



Imágen premiada en FOTCIENCIA06
Autor: Miguel Spuch Calvar

3. Polímeros avanzados

Introducción

Desde el principio de los tiempos, el hombre ha empleado polímeros naturales para satisfacer sus necesidades: madera, cuero, resinas y gomas naturales y fibras como el algodón, la lana y la seda. Sin embargo, contrariamente a otros materiales, como los metales o las cerámicas, que se han desarrollado a lo largo de miles de años, los polímeros sintéticos son un invento del siglo XX, pudiendo considerarse que su importancia empezó en la década de los treinta, en que comenzaron a desarrollarse los polímeros vinílicos, el neopreno, el estireno, el nylon y otros.

El término polímeros se deriva de las palabras griegas *poli* (muchas) y *meros* (partes). Estas partes, que se

llaman monómeros, se encuentran conectadas entre sí por enlaces covalentes, formando una sola molécula gigante, que tiene pesos moleculares que pueden llegar hasta 10^7 g/mol o mayores. El proceso de unión de los monómeros para dar lugar a la cadena de polímero se denomina polimerización.

Puesto que las moléculas de polímero están hechas de muchas unidades repetitivas, el siguiente elemento en importancia en un polímero, después de la propia cadena, es la unidad monomérica, que condiciona todas las propiedades de los polímeros. Por ello, los polímeros se denominan como poli(unidad repetitiva). Así: poli(etileno), poli(estireno), poli(metacrilato de metilo).

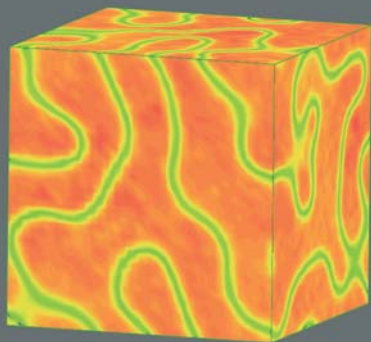


Figura 3.1. Los copolímeros de bloque son generalmente incompatibles y se segregan en fases, dando lugar a nanoestructuración. La figura muestra la simulación a mesoescala de un copolímero segregado.

Independientemente de la estructura química de los monómeros, los polímeros presentan tres características comunes: una gran longitud, una gran anisotropía, consecuencia de la estructura lineal de la molécula, y una gran flexibilidad molecular, derivada de la posibilidad de que los segmentos moleculares puedan efectuar rotaciones alrededor de los enlaces covalentes. Estas tres características condicionan todo el comportamiento de los materiales poliméricos.

El peso molecular (la longitud de cadena) es una variable extremadamente importante, porque se relaciona directamente con las propiedades físicas de un polímero y, de hecho, el elevado peso molecular es lo que hace que los polímeros tengan excelentes propiedades como materiales. Algunas consecuencias del alto peso molecular son: gran viscosidad en disolución o en fundido; capacidad para formar fibras y filmes; existencia de elasticidad tipo caucho; gran capacidad de alargamiento y alta resistencia a la rotura. Cuanto mayor sea el peso molecular de un polímero, mejores serán sus propiedades mecánicas, pero más difícil será procesarlo y más baja será su solubilidad. Como consecuencia de la naturaleza estadística del proceso de polimerización, en una muestra de polímero tendremos cadenas con diferentes pesos moleculares,

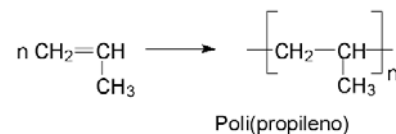
que dependen de las condiciones en que ha transcurrido la polimerización. Por ello, el peso molecular de un polímero es una magnitud promedio.

Síntesis de polímeros

Como hemos comentado, los polímeros se obtienen por unión covalente de moléculas más pequeñas (monómeros) para dar lugar a largas cadenas de muy alto peso molecular.

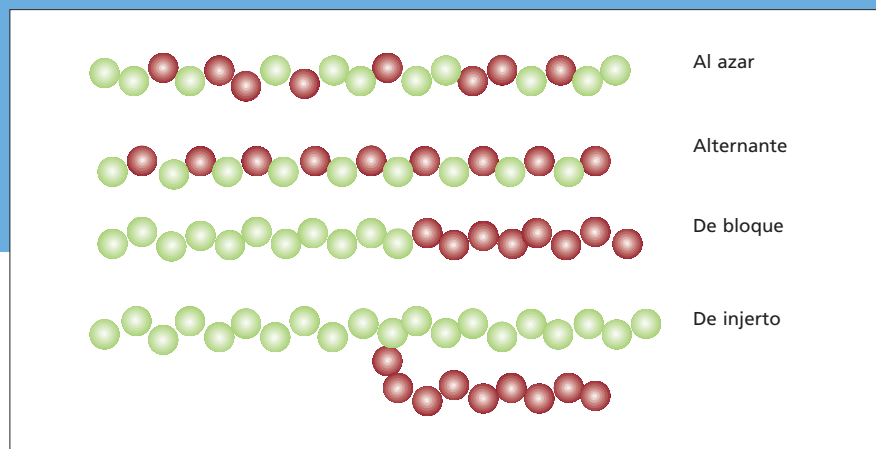
Existen dos grandes métodos para sintetizar polímeros:

1. *Polimerización de adición*, generalmente por apertura de dobles enlaces. Es normalmente una reacción en cadena, en la que sucesivas moléculas de monómero reaccionan con un centro activo que se introduce en el sistema y que va creciendo en peso molecular.

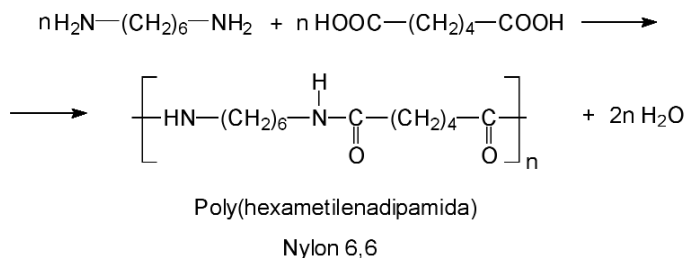


2. *Polimerización de condensación* o por pasos, mediante reacciones clásicas de la química orgánica. Los

Figura 3.2. Estructura de copolímeros.



polímeros de condensación se forman por reacción de dos grupos funcionales diferentes, para dar lugar a un nuevo tipo de función. La posibilidad de utilizar



una gran variedad de monómeros diferentes, que se han ido sintetizando gracias al desarrollo de la química orgánica, ha permitido obtener una extraordinaria cantidad de polímeros con diferentes estructuras y por tanto con diferentes propiedades. Esta variedad es la que ha hecho que existan polímeros adecuados para

prácticamente cualquier aplicación, por lo que podemos decir que hoy día vivimos en la era de los polímeros. Como indicativo de la realidad de esta afirmación, en la tabla siguiente se muestra la producción europea de polímeros, que corresponde a 84 kg/habitante y año y que se ha multiplicado por 2,5 en tan sólo veinte años.

Producción de polímeros en la Comunidad Europea (millones de toneladas/año)

Año	1984	1994	2004
Producción	15,2	22,2	38,9

Tipos de polímeros

Homopolímeros

Los polímeros con estructura más sencilla, y también los más utilizados, son los polímeros lineales constituidos por un solo tipo de monómero. Son los llamados homopolímeros, que normalmente se procesan a partir de fundido, debido a su carácter plástico

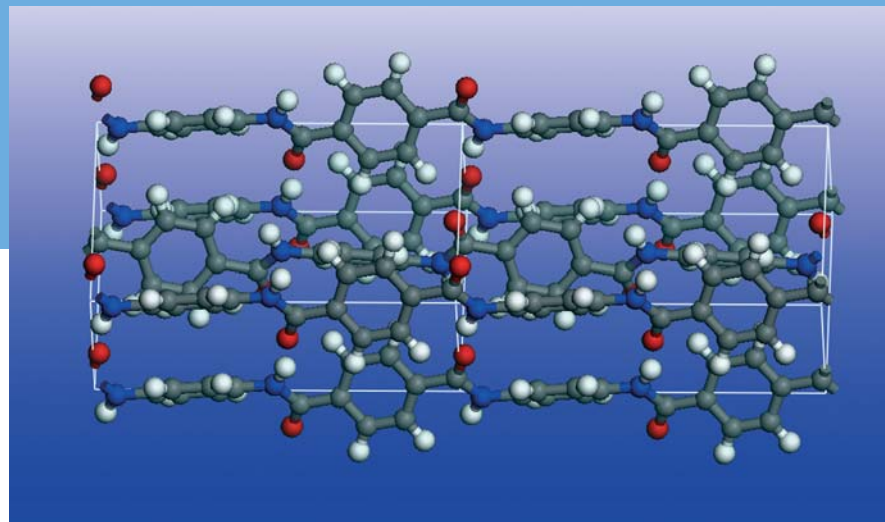
Figura 3.3. Planta desaladora de Carboneras (Almería), capaz de producir 120.000 m³/día de agua dulce. A la derecha, pueden verse los cientos de módulos que contienen las membranas enrolladas en espiral.

Cortesía de PRIDESA.





Figura 3.4. (Arriba a la derecha). Estructura cristalina de fibras de poliamida aromática, mostrando la linealidad de las cadenas y la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre grupos amida de cadenas contiguas.



a alta temperatura, que les ha dado el nombre por el que son normalmente conocidos. Existen, sin embargo, otros tipos de polímeros, derivados de diferentes estructuras poliméricas.

Copolímeros

Los polímeros derivados de dos o más monómeros se denominan copolímeros. En los copolímeros, las unidades pueden distribuirse de distintas formas dando lugar a estructuras como las presentadas en la figura 3.2.

Las propiedades de los copolímeros dependen mucho de su estructura. Así, los copolímeros alternantes o al azar tienen propiedades intermedias entre las de los homopolímeros correspondientes. Los copolímeros de bloque presentan, siempre que los

bloques sean suficientemente grandes, las propiedades de los dos homopolímeros correspondientes por separado. Estos copolímeros tienen una extraordinaria capacidad para autoorganizarse a escala molecular, formando gran variedad de morfologías periódicas a nanoescala (materiales nanoestructurados) que dependen de la composición y estructura de los bloques. Esto es consecuencia de la incompatibilidad entre polímeros, que es una regla prácticamente general y que conduce a segregación de fases. La anisotropía morfológica en el sistema puede conducir a anisotropía en las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas en el conjunto del material, dando lugar a sistemas

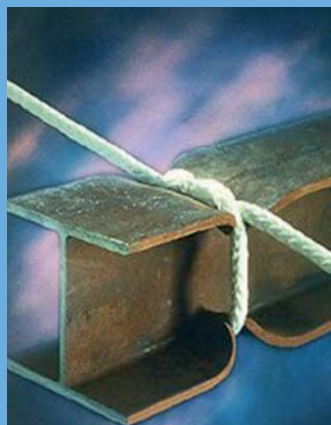


Figura 3.5. Fibra polimérica de alto módulo.

especiales que no pueden obtenerse por otros métodos.

La aplicación más común de los copolímeros de bloque es la combinación de segmentos flexibles y segmentos rígidos para formar sistemas elastoméricos. En estos sistemas, los segmentos flexibles actúan como un caucho, mientras los segmentos rígidos se asocian entre sí mediante fuerzas intermoleculares y son capaces de cristalizar. Esta cristalinidad actúa como un entrecruzamiento físico que mantiene los segmentos flexibles unidos y por ello es posible obtener fibras elastoméricas del tipo de la Lycra®.

Polímeros entrecruzables

Si el número de grupos reactivos en un monómero es superior a dos, durante el transcurso de la reacción de polimerización se producirán en primer lugar ramificaciones y a continuación, como consecuencia de las reacciones entre esas ramificaciones, se producirán uniones entre las diferentes cadenas. A partir de cierto momento todas las cadenas habrán reaccionado entre sí para dar lugar a una sola molécula gigante constituida por todas las moléculas de monómero que tuviéramos al principio de la reacción. Debido a que todas las moléculas están unidas por enlaces covalentes, la molécula gigante es insoluble (no pueden

separarse las cadenas por medio de moléculas de disolvente) y también es infusible. Por ello, a partir de cierto grado de entrecruzamiento, estos polímeros no pueden ser procesados. Por tanto, sólo pueden transformarse una vez y no pueden reciclarse. Sin embargo, el entrecruzamiento confiere a estos sistemas unas propiedades mecánicas y de resistencia química y térmica que hace que sean insustituibles en muchas aplicaciones. Los primeros polímeros comerciales fueron las resinas de fenol-formaldehído (bakelitas), que son sistemas entrecruzados. En la actualidad, los sistemas entrecruzados más utilizados son las resinas epoxídicas, que tienen extraordinarias propiedades como adhesivos y se utilizan en electrónica, automoción, aeronáutica, etc., principalmente como materiales compuestos (ver páginas siguientes).

Algunas aplicaciones

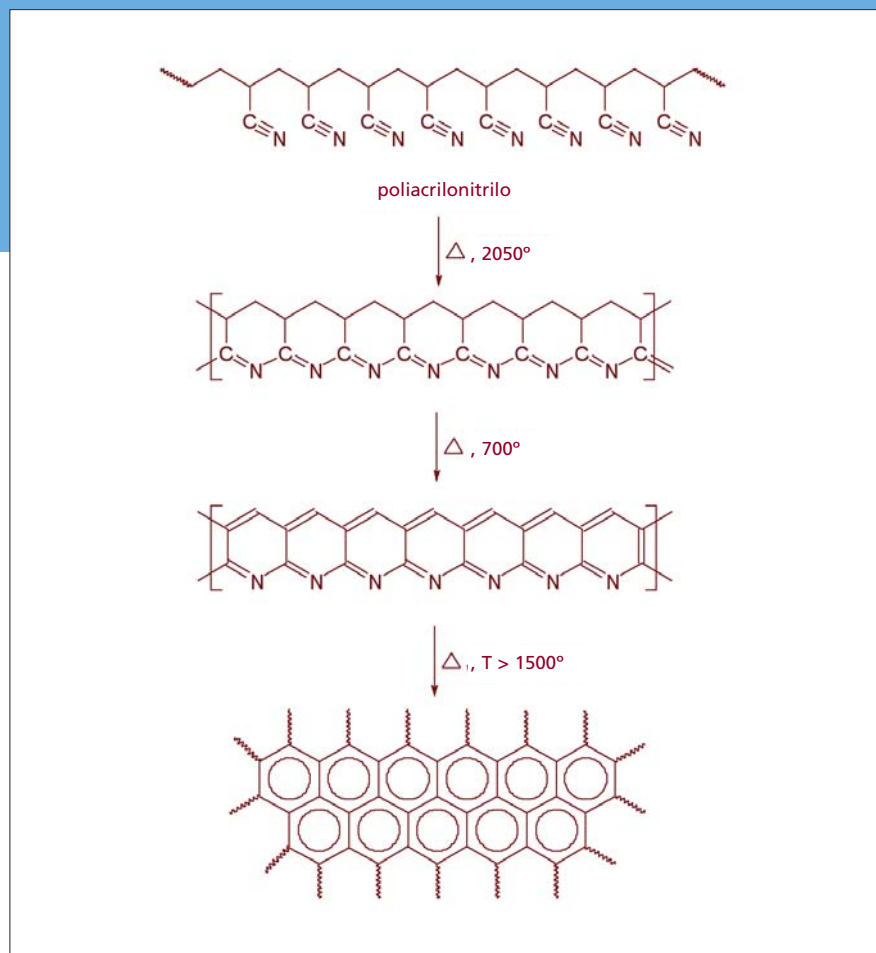
Aunque existen miles de aplicaciones diferentes para la gran variedad de polímeros conocidos, nos limitaremos a dos de ellas, de gran interés tecnológico.

Fibras de alto módulo

Los polímeros pueden existir en estado amorfo y semicristalino. La

capacidad de cristalizar está muy condicionada principalmente por la regularidad estructural, la existencia de fuerzas intermoleculares y además por factores cinéticos, que son muy importantes en este caso, debido a la altísima viscosidad de los polímeros en estado fundido.

Muchos polímeros cristalinos presentan extraordinarias propiedades mecánicas, consecuencia de la cristalinidad. Las mejores propiedades se obtienen en el caso de las fibras (figura 3.5.), en las que se consigue, mediante estiramiento, ordenar las cadenas de polímero en una misma dirección, que coincide con el eje de la fibra. Un ejemplo extraordinario de esta capacidad de los polímeros para dar fibras de altas prestaciones son las poliamidas aromáticas, y en particular el Kevlar®. Este polímero, cuya estructura se presenta en la figura 3.6., se ordena para dar cristales perfectamente estructurados gracias a una combinación de altísima rigidez estructural, consecuencia de su estructura completamente aromática



para-sustituída y a la existencia de enlaces de hidrógeno intercadena, que se forman entre un grupo N-H de una amida y el grupo carbonilo de otra contigua. Como consecuencia de esta estructura, el Kevlar® tiene un módulo mecánico que puede llegar

Figura 3.6. Formación de estructura gráfica en fibras de carbono mediante la pirólisis controlada de poli(acrilonitrilo).

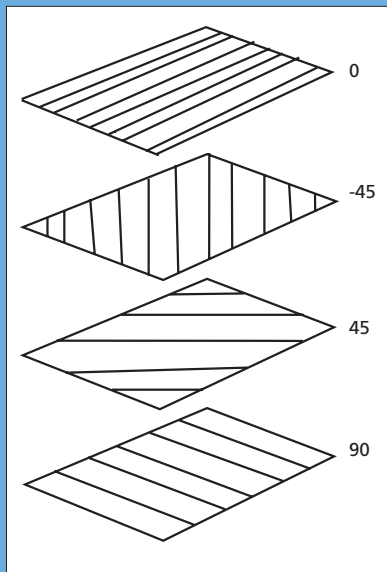


Figura 3.7. Estructura del tejido fibroso en un material compuesto formado por capas superpuestas con distinta orientación de las fibras para asegurar buenas propiedades mecánicas en todas las direcciones.

a los 150 GPa, que es menor que el del acero (200 GPa). Sin embargo, si tenemos en cuenta que el acero tiene una densidad de $7,8 \text{ g/cm}^3$ frente a tan sólo $1,45 \text{ g/cm}^3$ para la poliamida aromática, nos daremos cuenta de la extraordinaria ventaja que presentan estas fibras en automoción y aeronáutica, donde el peso es un condicionamiento crucial.

Sin embargo, el récord en propiedades mecánicas lo presentan las fibras de carbono, que se obtienen por pirólisis controlada de poliacrilonitrilo, según se muestra en la figura 3.6. Estas fibras, con densidades de $1,9 \text{ g/cm}^3$, presentan módulos mecánicos de hasta 400 GPa y por ello su utilización está aumentando continuamente, primero en aplicaciones muy sofisticadas y después en usos cada vez más comunes, a medida que el precio en el mercado disminuye.

El principal inconveniente de las fibras poliméricas es que por su estructura presentan excelentes propiedades mecánicas en la dirección de la fibra, pero mucho peores en la dirección perpendicular. Por ello, su aplicación exige en muchos casos la fabricación de materiales compuestos, formados por más de un polímero. Los materiales compuestos con mejores propiedades son los constituidos por fibras de alto módulo, que se aplican en forma

de tejidos con diferentes orientaciones de la fibra (figura 3.7.), para garantizar sus propiedades en diferentes direcciones y un sistema entrecruzable (generalmente una resina epoxídica) que impregna las fibras, las mantiene unidas y da tenacidad al conjunto. El desarrollo de los materiales compuestos supuso una revolución en las industrias aeronáutica y aeroespacial, de modo que hoy día un avión comercial tiene alrededor de un 25% de su peso en materiales de este tipo, con el consiguiente ahorro en peso (téngase en cuenta que el metal más ligero con aplicación en aeronáutica —aluminio— tiene una densidad de $2,7 \text{ g/cm}^3$).

Membranas

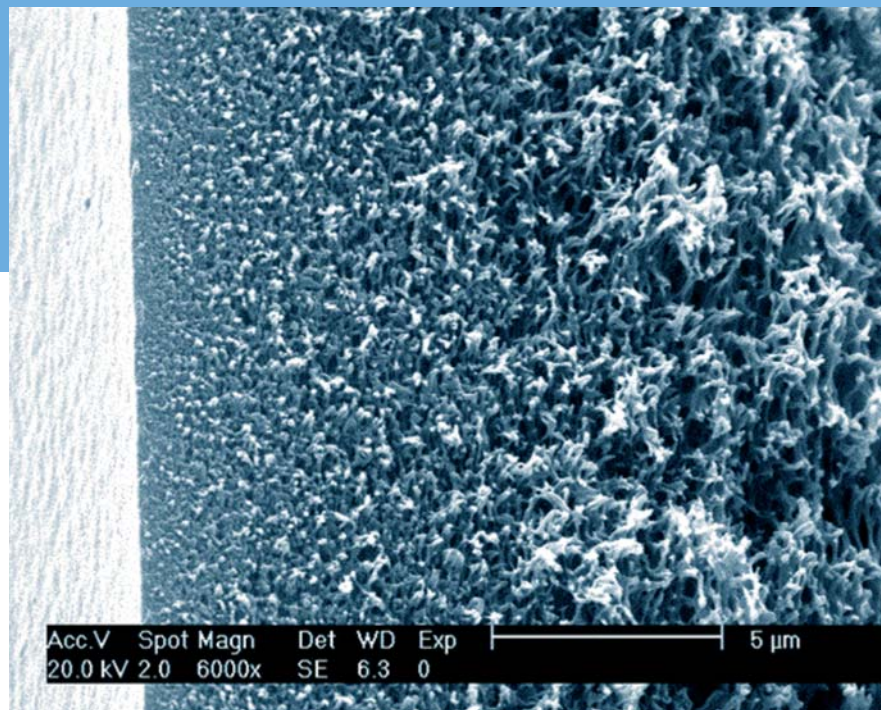
Las membranas de desalación de agua han alcanzado una importancia extraordinaria en nuestro país, que se caracteriza por una escasez crónica de agua, principalmente en la costa mediterránea. Las membranas poliméricas empezaron a utilizarse como curiosidad de laboratorio a principios del siglo XX, pero su desarrollo industrial está ligado a la puesta a punto, en la década de los sesenta, de los métodos de preparación de membranas asimétricas por inversión de fase. Mediante estos métodos se pueden obtener membranas (figura 3.8.)

Figura 3.8. Corte transversal de una membrana de ósmosis inversa mostrando la capa activa (izquierda) y el aumento de porosidad a medida que nos alejamos de la superficie.

con una capa activa muy delgada (de aproximadamente 0,1 micras) soportada por un sistema poroso que no opone resistencia al flujo pero que proporciona la resistencia mecánica necesaria para soportar las altas presiones a que debe someterse el sistema (téngase en cuenta que la presión osmótica del agua de mar es de alrededor de 24 atm y que ésta es, como mínimo, la presión que hay que suministrar al sistema para garantizar flujo a través de la membrana.

Las mejores membranas de osmosis inversa son de poliamida aromática, muy hidrófilas, por lo que garantizan un flujo excelente, con una capacidad de separación extraordinaria (flujos de 600-700 l/m² día y rechazos de sal superiores al 95%).

Podemos decir por ello que la ósmosis inversa es hoy una tecnología madura, que en España dispone de múltiples plantas desaladoras, con una capacidad de producción de 400 hm³/año y que en las Islas Canarias es prácticamente la única fuente de agua potable.



Una segunda aplicación donde las membranas están adquiriendo gran importancia es en la separación de gases de interés industrial. Debe tenerse en cuenta que seis de los diez productos más importantes en la industria son gases: oxígeno, nitrógeno, amoníaco, cloro, etileno y propileno (estos dos últimos gracias a su utilización como monómeros). Aunque estos gases se purifican generalmente por métodos criogénicos o por técnicas de adsorción y lavado, la filtración a través de membranas está aumentando su importancia como

técnica de separación de gases. Las membranas de este tipo son membranas densas, con una elevada rigidez, para garantizar su selectividad y con una gran fracción de volumen libre (la difusión de los gases se produce a través del volumen libre no ocupado por las cadenas de polímero), para asegurar una alta permeabilidad.

Los polímeros aromáticos, amorfos y con sustituyentes que dificulten el empaquetamiento molecular (en particular las poliimididas aromáticas) se han mostrado como los mejores

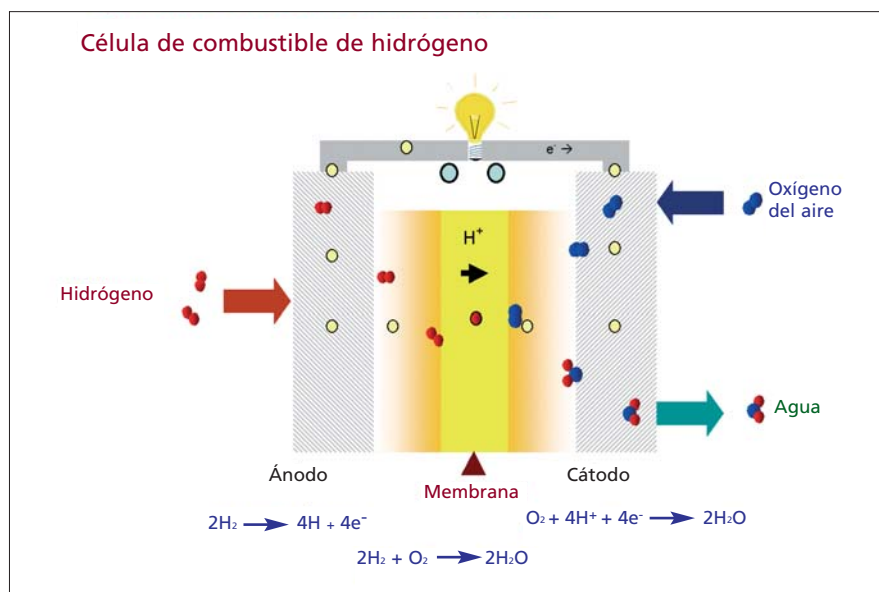


Figura 3.9. Estructura esquemática de una célula de combustible mostrando la membrana polimérica que separa ambos electrodos.

para este tipo de aplicaciones, y en la actualidad se dispone de sistemas capaces de obtener nitrógeno con un 95% de pureza a partir del aire

o de separar dióxido de carbono del gas natural. Se investiga activamente en la industria petroquímica en membranas de separación de olefinas (útiles como monómeros) y parafinas, ya que en la actualidad se consumen más de $2,5 \times 10^{13}$ kcal/año para separarlas por destilación tan sólo en Estados Unidos.

El último reto en este campo son las células de combustible, que necesitan una membrana de separación entre ánodo y cátodo (figura 3.9.), con alta conductividad a los protones pero no a las moléculas de agua y capaz de resistir las condiciones fuertemente ácidas y la alta temperatura durante años de uso. Esto son condiciones al alcance de muy pocas estructuras poliméricas, pero, sin duda, la investigación logrará resolver el problema de forma satisfactoria.

Bibliografía

- BAKER, R. W.: *Membrane Technology and Applications*. John Wiley and Sons, 2004. ISBN: 0-470-85445-6.
- HANS-GEORG; ELÍAS, H-R.: *Macromolecules*, Wiley-VCH, 2005. ISBN: 3-527-31172-6.
- KAUSCH, H-H.; HEYMANS, N.; PLUMMER, C. J.; DECROLY, P.: *Materiaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001. ISBN: 2-88074-415-6.
- KELLY, V.: *Carbon Fiber: Manufacture and applications*, Elsevier Advanced Technology, 2004. ISBN: 1-85617-430-1.
- ODIAN, G.: *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience, 2004. ISBN: 0-471-27400-3.

ANTONIO HERNANDO

Instituto de Magnetismo Aplicado. Universidad Complutense. ADIF-CSIC

4. Materiales magnéticos hoy: ¿imanes de átomos aislados?

Introducción y aplicaciones clásicas: núcleos de máquinas eléctricas e imanes permanentes

La utilización masiva de los materiales magnéticos se inició con el siglo XX debido al crecimiento del número de las máquinas electromagnéticas que como generadores, motores y transformadores inundaron los países más desarrollados. En ellas, su función consiste en multiplicar el flujo de campo magnético que atraviesa los bobinados *secundarios* haciendo eficiente la conversión de energía química, mecánica, nuclear o solar en energía eléctrica. La producción de energía eléctrica, su transporte desde la central hasta las ciudades y fábricas y su posterior reconversión a la forma de energía requerida, constituyen tres

etapas de un proceso que sólo es posible gracias al uso de materiales magnéticos blandos como núcleos de los bobinados. Al existir el hierro y sus minerales abundantemente sobre la superficie de la Tierra no sorprende lo maravilloso de sus propiedades magnéticas. Baste considerar que si queremos crear un campo magnético de 1 *tesla* (1T) de intensidad en un centímetro cúbico de aire debemos gastar una energía de aproximadamente 1 *julio* (1J). Si utilizamos un centímetro cúbico de hierro al silicio con un campo coercitivo de 10^{-5} T y una imanación espontánea de 1.8T, la energía gastada para conseguir un campo de 1T sería 10^{-5} J. La utilización de hierro al silicio permite ahorrar la energía requerida para crear el campo magnético en un factor de una

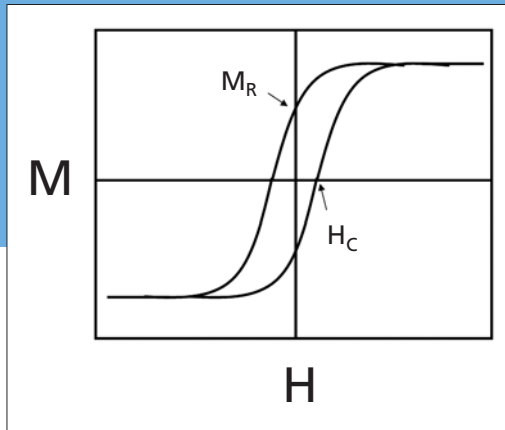


Figura 4.1. Ciclo de histéresis en el que se indican el campo coercitivo y la imanación remanente.

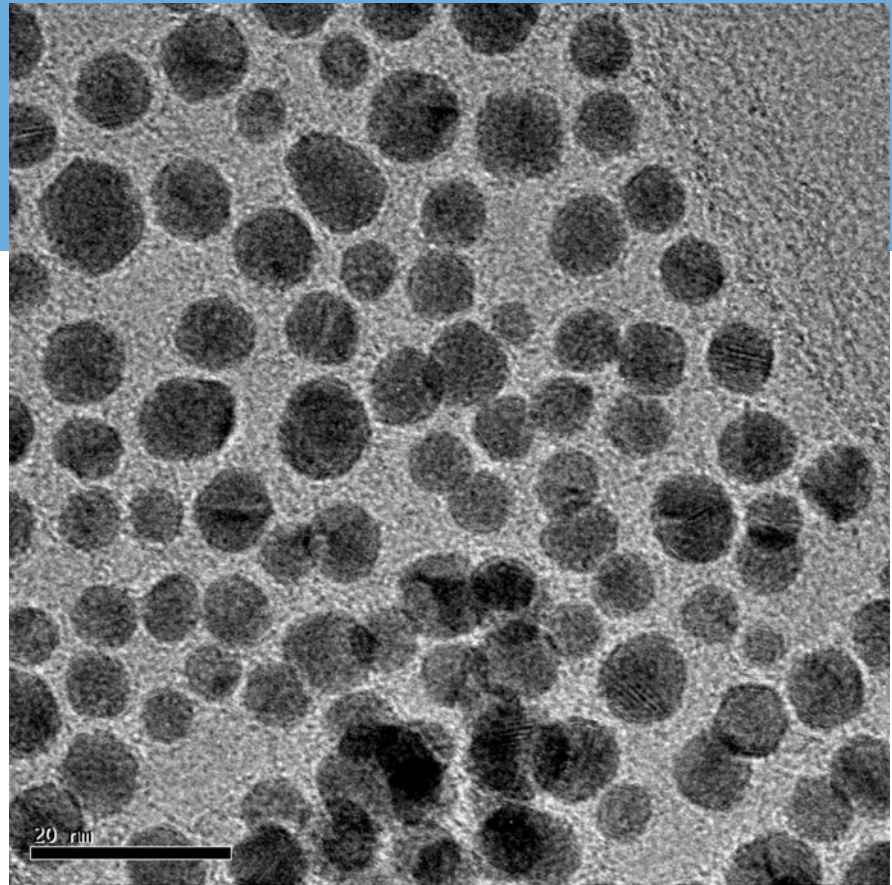
cientmilésima. Este ahorro es debido al carácter ferromagnético del hierro a temperatura ambiente. La superconductividad ha ocupado durante muchos años del siglo pasado la atención de los mejores laboratorios como tema prioritario de investigación. Se buscaban superconductores con temperatura crítica superior a la ambiente ya que su descubrimiento permitiría una disminución del gasto de transporte de energía. El ferromagnetismo es un fenómeno cooperativo como la superconductividad pero que a diferencia de ésta se presenta espontáneamente en materiales naturales a la temperatura ambiente. La disminución de las pérdidas por histéresis que se conseguiría con la reducción de los campos coercitivos tendría una repercusión económica incalculable dada la ingente cantidad de máquinas electromagnéticas que pierden calor en exceso durante su funcionamiento. La investigación de materiales magnéticos blandos,

amorfos y nanocristalinos ha durado hasta nuestros días y proseguirá en el futuro debido a su interés económico.

Una segunda función que ha dado lugar a múltiples aplicaciones de los materiales magnéticos aunque con un menor volumen de tonelaje es la de almacenamiento de energía. Los imanes permanentes, tan utilizados en casi todas las tecnologías actuales y pretéritas, ejercen fuerzas porque almacenan energía. Un material ferromagnético permanece macroscópicamente imanado en ausencia de campo aplicado si su campo coercitivo es mayor que el campo desimanador. Los materiales de gran campo coercitivo se conocen como materiales duros y son los utilizados para la construcción de imanes permanentes. La figura 4.1. ilustra un ciclo de histéresis y sus propiedades más significativas, como son el campo coercitivo y la imanación remanente.

La ciencia de los materiales magnéticos se ha focalizado en el

Figura 4.2. Imagen de microscopía electrónica de nanopartículas de oro recubiertas con amina.



control de la imanación espontánea y temperatura de Curie, persiguiendo su aumento, y en la dilatación del intervalo de los campos coercitivos que permitiera adecuarlos a las aplicaciones. La imanación espontánea que es el momento magnético de la unidad de volumen o masa y que resulta de multiplicar el número de átomos que contiene tal unidad, N , por el momento magnético atómico no es susceptible de variarse en un gran espectro de valores posibles. Siempre tendrá como máximo un valor próximo a N por un número de magnetones de Bohr que será del orden de la unidad. Sin embargo, el campo coercitivo ha visto extender su intervalo de variación varios órdenes de magnitud durante el siglo XX. Los campos coercitivos de los materiales más duros que hoy se conocen como el SmCo el NdFeB alcanza valores superiores a 1T a temperatura ambiente, mientras que los de los nanocristales más blandos se aproximan a 10^{-7} T. Estos siete órdenes de magnitud de diferencia

entre los campos coercitivos de los materiales más duros y más blandos han sido el triunfo conseguido por la ciencia de materiales magnéticos del siglo XX, ciencia que comenzó su andadura con un intervalo de tres órdenes de magnitud de diferencia entre el material más blando, hierro al silicio,

y los materiales más duros de entonces, aceros templados.

La investigación actual

La búsqueda de materiales magnéticos con propiedades que conlleven aumentos y disminuciones extremas

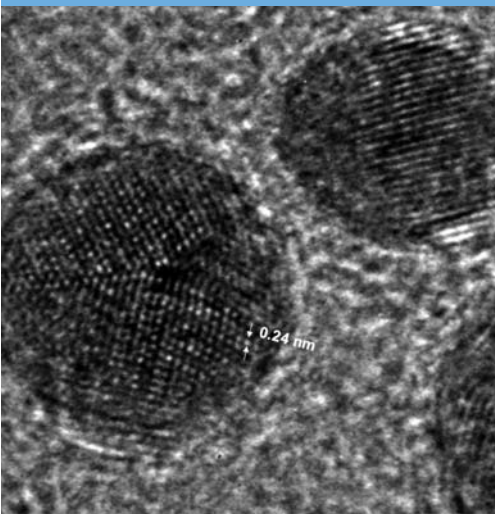


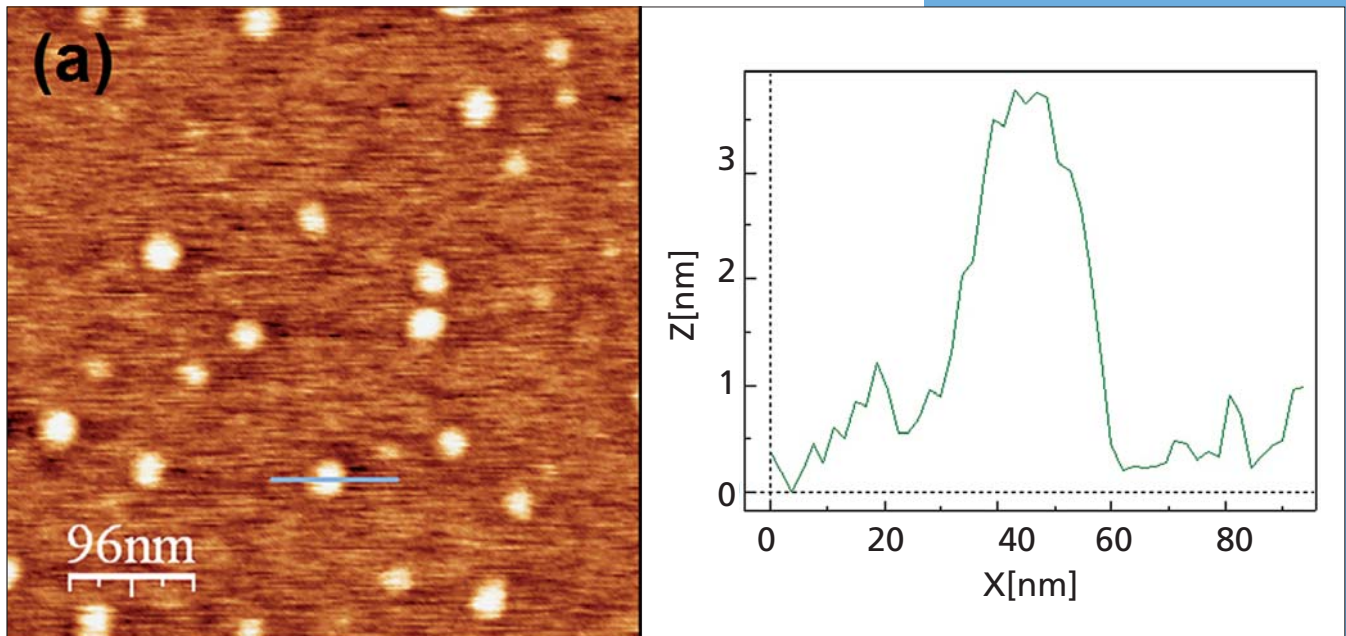
Figura 4.3. Imagen de alta resolución de una nanopartícula de oro. Obsérvese la escala que permite apreciar los planos atómicos.

de los campos coercitivos es y será una actividad ininterrumpida en la investigación aplicada. Recientemente, el descubrimiento de la magnetorresistencia colosal en compuestos del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ motivó un interés creciente por las estructuras magnéticas de estos compuestos. Tales estructuras que son originadas por una correlación de interacciones electrónicas de distinto origen como supercanje, doble canje, campo cristalino, efecto Jahn-Teller, han dado lugar a un magnífico escenario de estudio básico de fenómenos cooperativos en materia condensada. El estudio de fenómenos cuánticos macroscópicos como el efecto túnel de la imanación y la conductividad túnel fuertemente dependiente del spin constituyen en la actualidad temas de interés que se relacionan estrechamente con el ámbito más amplio de la “*espintrónica*”, sobre la que volveremos más adelante.

Aunque es difícil encontrar una tecnología actual concreta que no haga uso de materiales magnéticos, es, sin duda, la memoria magnética la rama de aplicaciones que con más incidencia condiciona la investigación de nuestros días. Es ilustrativo, por ejemplo, repasar las componentes magnéticas que intervienen en una proyección de vídeo. El desplazamiento de la película lo

produce un motor de imanes permanentes (de neodimio hierro boro, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_7$ o Alnico V)), el sonido se crea con un sistema electromagnético (ferritas duras) y la propia imagen se genera por una multitud de imanes ordenados (gFe_2O_3) que dependiendo de su orientación son capaces de replicar cualquier objeto.

Cuando se descubrió en el siglo XX la capacidad de almacenamiento de información que poseían los imanes permanentes apareció un nuevo campo de investigación conocido como memoria magnética. La imanación de un elemento ferromagnético puede estar orientada según los dos sentidos de su denominada dirección fácil. Cada sentido corresponde a un dígito del sistema binario. Es preciso tener en cuenta que el estado imanado es un estado alejado del equilibrio termodinámico. Cuando la energía de anisotropía magnética, producto de la constante de anisotropía y el volumen, es suficientemente grande frente a la agitación térmica el tiempo de relajación o de desimanación del elemento o *bit* puede ser de siglos y permanece este tiempo imanado. Lo deseable para el uso de memorias es el aumento máximo posible de la densidad de información. Lógicamente este requisito equivale a reducir el volumen del elemento. La



máxima densidad comercial actual de información que se corresponde con el número de bits por unidad de superficie es de 8 Gbits/cm^2 . La reducción de tamaño del bit encuentra un límite debido a la disminución que conlleva del tiempo de relajación, es el llamado límite superparamagnético y a su superación se dedican los mejores esfuerzos de los investigadores. Para ello, se buscan materiales con anisotropías altas, distribuidos en estructuras regulares y que sean sencillos de “escribir”, esto es que puedan ser imanados selectiva y ordenadamente de forma rápida y con pequeño gasto de energía y que

puedan posteriormente “leerse” con rapidez y poco gasto de energía. Si consideramos una pequeña partícula de hierro que constituyera un *bit*, al ser su constante de anisotropía de 10^4 Jm^{-3} , el volumen de la partícula no podría ser inferior a 10^{-24} m^3 , para que a la temperatura ambiente su imanación permaneciera congelada en dirección. Para tamaños inferiores, correspondientes a partículas de menos de 10 nm de tamaño, la imanación fluctuaría en dirección debido a la agitación térmica y la memoria desaparecería. Un aumento excesivo de anisotropía si bien permitiría una reducción del límite

Figura 4.4. a) Imagen AFM de AuNPs de 2,5 a 3 nm. b) La caracterización en perfil de la anchura y altura de un NP en concreto.

superparamagnético también llevaría asociado un incremento de la dificultad de escritura puesto que se requeriría más energía para imanar al bit. La tecnología involucrada en los procesos de escritura y lectura de memoria constituye un ejemplo de la permeabilidad creciente entre ciencia básica y aplicaciones. La magnetorresistencia gigante es un fenómeno ya utilizado para la lectura de información, en definitiva, para la medida del campo local en la superficie del bit, y que tiene su origen en una conjunción de aspectos básicos de la física del estado sólido.

Dos aspectos experimentales han determinado o al menos influido fuertemente en la investigación actual en magnetismo. El primero y más importante está relacionado con el control de la fabricación de nanoestructuras (nanohilos, nanopartículas, películas delgadas y multicapas) y el control de los métodos que permiten su caracterización a escala atómica, como es el caso de la microscopía electrónica de alta resolución. El segundo, mucho más restringido pero enfocado sobre el magnetismo, es el uso del dicroísmo en absorción de rayos X que permite estudiar el momento magnético de átomos específicos en sistemas que contienen diversos elementos. El crecimiento de nanopartículas y

estructuras magnéticas ordenadas a escala nanométrica por métodos físicos, como haces moleculares, *sputtering* o litografía electrónica, y por métodos químicos ha dado origen a una amplia rama de investigación básica que encuentra en la *espintrónica* y la biomedicina sus campos de aplicación inmediata.

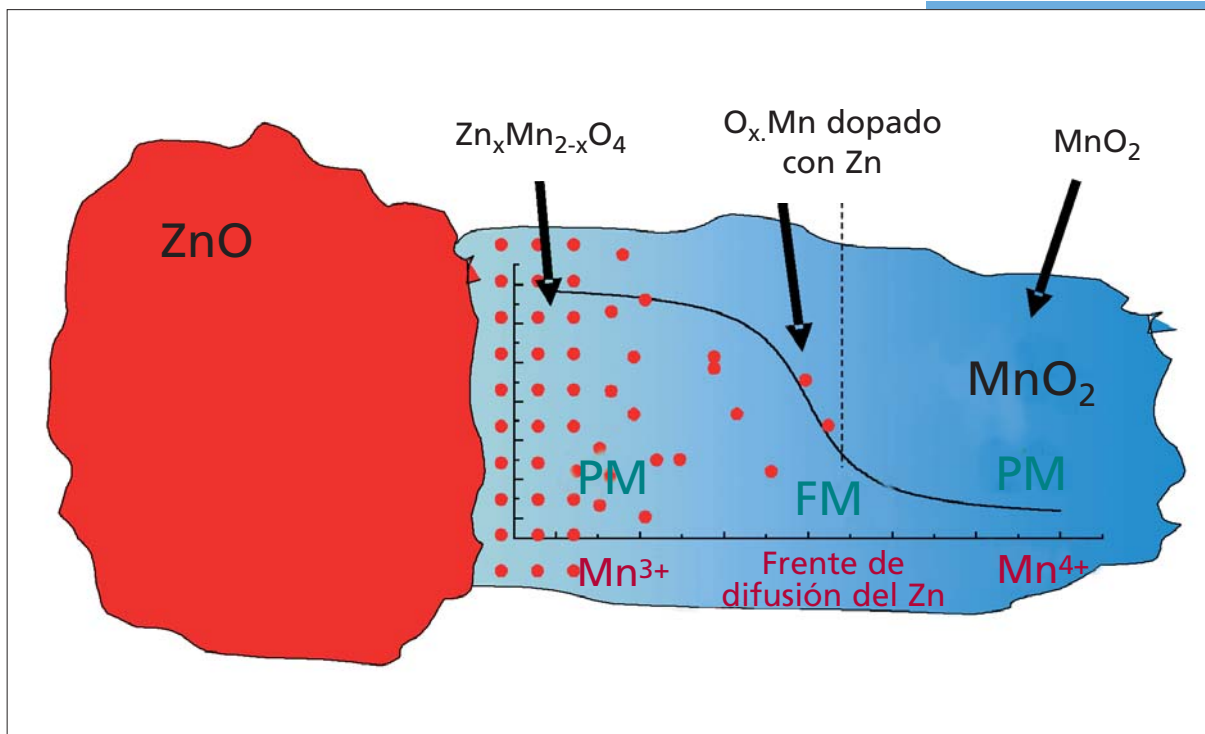
En la actualidad, un 54% de la investigación se centra en temas relacionados con la grabación magnética, un 35% se enfoca sobre la búsqueda de mejores materiales duros (17%) y blandos (18%) y un 10% del trabajo está orientado al funcionamiento de sensores y actuadores.

En los siguientes apartados describiremos como ejemplos de estas líneas generales de actualidad dos aspectos concretos, la búsqueda de semiconductores magnéticos y la investigación sobre magnetismo de nanopartículas.

Semiconductores magnéticos

La “espintrónica” pretende la utilización del *spin* de los electrones de modo similar a la utilización que se hace de la carga eléctrica del electrón en los dispositivos electrónicos. Desde la perspectiva de la memoria magnética la importancia de la “espintrónica” está asociada a la

posibilidad de variar la imanación con corrientes eléctricas y la de producir polarización de *spin* de la corriente como consecuencia de la imanación. La memoria magnética coexiste en los ordenadores con la memoria rápida de semiconductores. La memoria almacenada en el disco duro es magnética y, por tanto, permanece con el dispositivo desconectado del suministro. Su escritura y lectura constituyen procesos lentos y de bajo coste. Durante el tiempo de trabajo con el ordenador se utiliza la memoria de semiconductores que trabajan como transistores MOFSET que tienen capacidad de presentar dos estados, conductor y aislante, que se asocian a los dos dígitos binarios 0 y 1. Cuando presionamos la tecla “guardar” la memoria almacenada en el sistema semiconductor se traspa al disco duro. La memoria semiconductor es rápida pero volátil ya que se borra al detenerse el suministro de energía, como todos hemos apreciado y sufrido al cortarse inesperadamente la “luz” eléctrica. La transferencia de información entre ambos sistemas y todo el engorro asociado a los requerimientos de coexistencia de dos tecnologías tan distintas podría desaparecer si contáramos con semiconductores magnéticos. Los átomos de cierto volumen de la red semiconductor



se encontrarían imanados según una dirección fija y los electrones de conducción de esa región se polarizarían en *spin* por interacción con el momento magnético de los átomos. Cuando se genera la corriente eléctrica la medida de su polarización de *spin* nos informaría del estado de imanación de esos átomos. La lectura y la escritura podrían hacerse mediante los electrones de conducción y el papel de los bits actuales lo harían los

grupos de átomos de la red. Estos principios generales potenciaron un creciente interés por la búsqueda de semiconductores magnéticos. En 1998 Ohno propuso la inclusión de una pequeña fracción de átomos magnéticos en una matriz semiconductor. Este tipo de materiales se conocen como semiconductores magnéticos diluidos. Los átomos magnéticos deben estar separados para no modificar la estructura semiconductor de las

Figura 4.5. Esquema del mecanismo propuesto para explicar el ferromagnetismo a 300 K del sistema ZnO-MnO₂. Cuando se realiza el tratamiento térmico, el Zn se difunde en los granos de MnO₂. Cerca de la superficie la cantidad de Zn es suficiente para formar la espinela Zn_xMn_{2-x}O₄, paramagnética a 300 K (con Mn³⁺), mientras que en la zona más interna el Zn no llega a difundirse y se mantiene el MnO₂ paramagnético (con Mn₄₊). En la zona de separación de ambas fases coexisten Mn³⁺ y Mn⁴⁺ que dan lugar al ferromagnetismo por un mecanismo de doble canje.

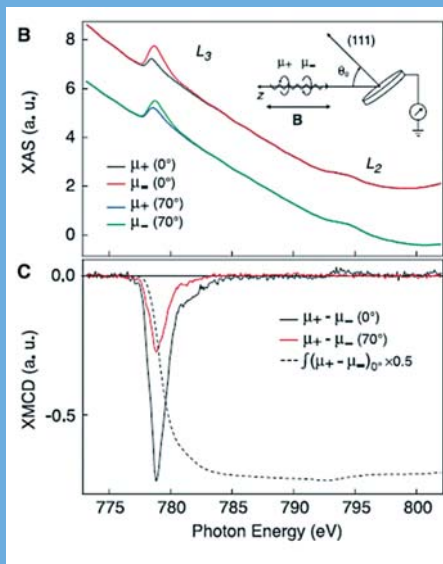


Figura 4.6. Espectros de Dicroísmo Magnético Circular de átomos aislados de Co depositados sobre una superficie de Pt (111) tomados a 0.5 K y con un campo aplicado de 5.5 T. El panel superior muestra los espectros de absorción tomados con la helicidad de los fotones paralela y antiparalela al campo magnético para dos direcciones de incidencia. En la parte inferior se presenta la diferencia de los espectros en función de la helicidad de los fotones (señal dicroica).

Fuente: Gambardella *et al.* Science 300 (2003) 1130.

bandas, pero este requisito conduce inevitablemente a una reducción de la interacción de canje entre estos átomos y consecuentemente a la disminución de la temperatura de Curie supuesto que se alcanzara el orden ferromagnético. Ohno, a pesar de estas dificultades, sugirió que algunos compuestos podrían presentar temperaturas de Curie superiores a la temperatura ambiente y según sus cálculos el óxido de zinc (ZnO) dopado con manganeso debería presentar una temperatura de Curie superior a los 400°C. En 2003, Sharma *et al.* mezclando y calentando a 500°C ZnO con un 2% de MnO encuentran ferromagnetismo a temperatura ambiente, en lo que ellos claman ser ZnO dopado con Mn. Análisis posteriores (M.A. García *et al.*) pusieron a la luz que los fenómenos microscópicos son mucho más complicados y que lo que se forma verdaderamente es una disolución de Zn en el óxido de manganeso. Precisamente es el doble canje originado en la interfase entre ambos óxidos donde coexisten Mn^{3+} y Mn^{4+} , el que parece ser el mecanismo responsable del ferromagnetismo observado. La naturaleza de la interfase se describe en la figura 4.5.

Es realmente difícil que un material semiconductor, con densidad de estados nula al nivel de Fermi, se

pueda comportar como un material ferromagnético que requiere una densidad de estados muy alta en la energía de Fermi. Sin embargo, los fenómenos físicos asociados a la nanoescala son tan sorprendentes y poco predecibles que no debe descartarse la posibilidad de éxito final. Como ejemplo de esta inagotable fuente de sorpresas que representa la nanociencia pasamos a describir algunos resultados recientes obtenidos en nanopartículas.

Nanopartículas y átomos aislados como materiales magnéticos

Las nanopartículas del tamaño de un nanómetro presentan dos características relacionadas con las propiedades magnéticas:

- la enorme fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y, por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor que el volumen;
- una estructura del espectro de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles. Esta modificación conlleva variaciones de la densidad de estados al nivel de Fermi y consecuentemente de las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales.

La estructura electrónica de las nanopartículas es también regulable mediante el enlace con diferentes tipos de moléculas. Este enlace es fundamental en un campo de aplicaciones de enorme interés actual, como es el de la biomedicina. Se pretende que nanopartículas metálicas transporten moléculas como ácidos nucleicos, aminoácidos, azúcares o ADN enlazadas a los átomos de la superficie y que puedan viajar por el organismo hasta depositarse en dianas bien definidas (S. G. Ray *et al*). En su lugar de anclaje liberarían las moléculas transportadas dando lugar a una quimioterapia selectiva que reduciría al máximo los efectos colaterales. Recientemente se ha encontrado (P. Crespo *et al*) que partículas de oro de 1.4 nanómetros de tamaño recubiertas con moléculas orgánicas a través de enlaces oro-azufre presentan magnetismo permanente incluso a temperatura ambiente. Lo sorprendente de este hallazgo no es exclusivamente la presencia de magnetismo en un

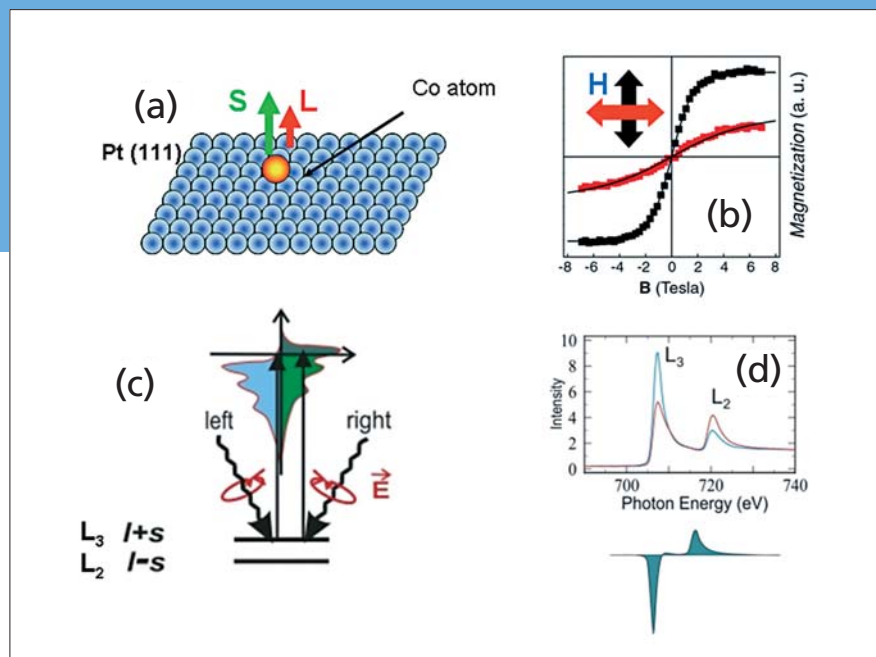


Figura 4.7. (a) Descripción del experimento de Gambardella *et al*. Al depositar átomos de cobalto aislados sobre la superficie (111) del Platino, el enlace que se forma orienta el momento angular del Co perpendicular a la película, mientras que la interacción *spin*-órbita orienta también el momento de espín generando una anisotropía gigante. (b) Ciclos de histéresis correspondientes a los átomos de Cobalto medidos por dicroísmo magnético circular de rayos X medidos en el plano y en perpendicular que confirman la existencia de anisotropía gigante. (c) Principio del dicroísmo magnético circular de rayos X: La absorción de rayos X para producir una transición desde un nivel profundo (2p por ejemplo) al nivel de Fermi depende del número de estados accesibles al nivel de Fermi. Si la muestra está

imanada, el número de estados accesibles al nivel de Fermi con *spin* positivo y negativo será distinto. Utilizando luz linealmente polarizada a derechas y a izquierdas que transfiere parcialmente su *spin* al fotoelectrón se excitan fotones con *spin* positivo o negativo preferentemente. Si el estado de partida está desdoblado debido al acoplamiento *spin*-órbita tenemos dos absorciones que permiten separar el momento magnético orbital y de *spin*. Al realizar el experimento en un borde de absorción de un elemento, se recoge información únicamente sobre la polarización magnética de ese elemento. (d) Ejemplo de los espectros de absorción de rayos X de hierro con luz polarizada a derechas y a izquierdas y (abajo) la diferencia entre ambos.

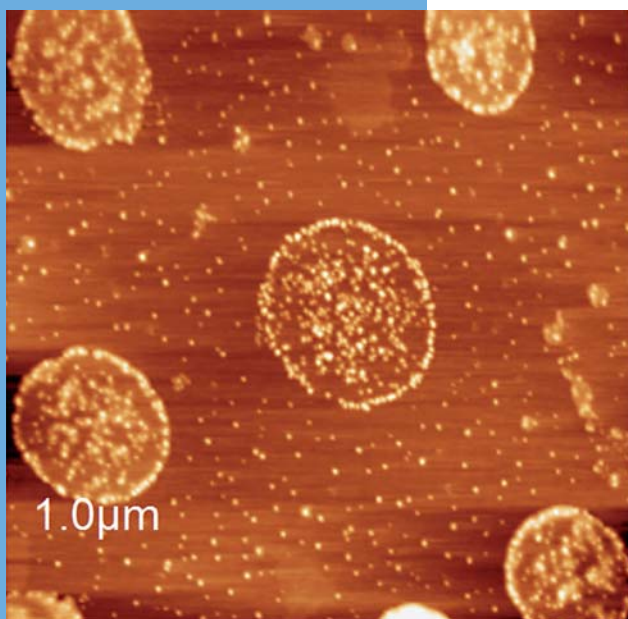


Figura 4.8. Imágenes AFM de NPs de Au recubiertas con sales de amonio mostrando agregados circulares.

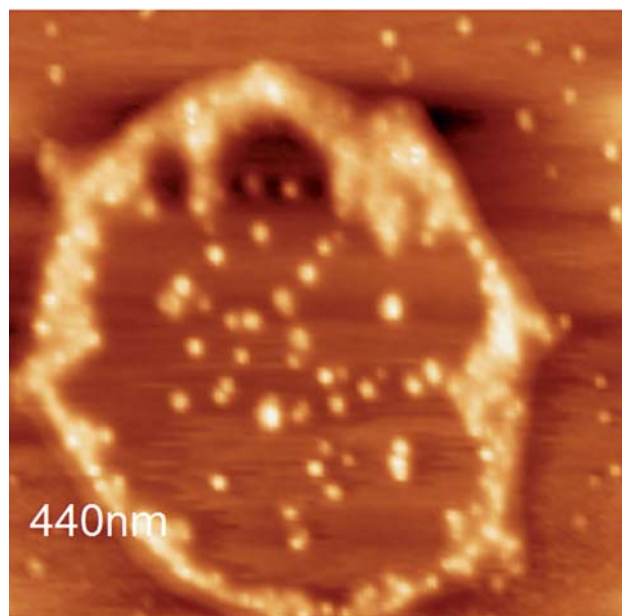


figura 4.7. Resulta obvio que el límite inferior del tamaño de una nanopartícula es un átomo. En este experimento el átomo magnético está aislado aunque, en realidad, sólo magnéticamente aislado ya que se encuentra enlazado a los átomos de platino. El hecho de que el momento magnético del átomo de Co no fluctúe térmicamente sugiere que pueden reducirse los tamaños de los bits y que una nueva perspectiva de la física involucrada en el origen de la anisotropía magnética tiene que desarrollarse para esta escala. Los átomos aislados serán imanes en el futuro próximo. Cuando esto suceda el tamaño de los dispositivos magnéticos se encontrará en la escala nanométrica.

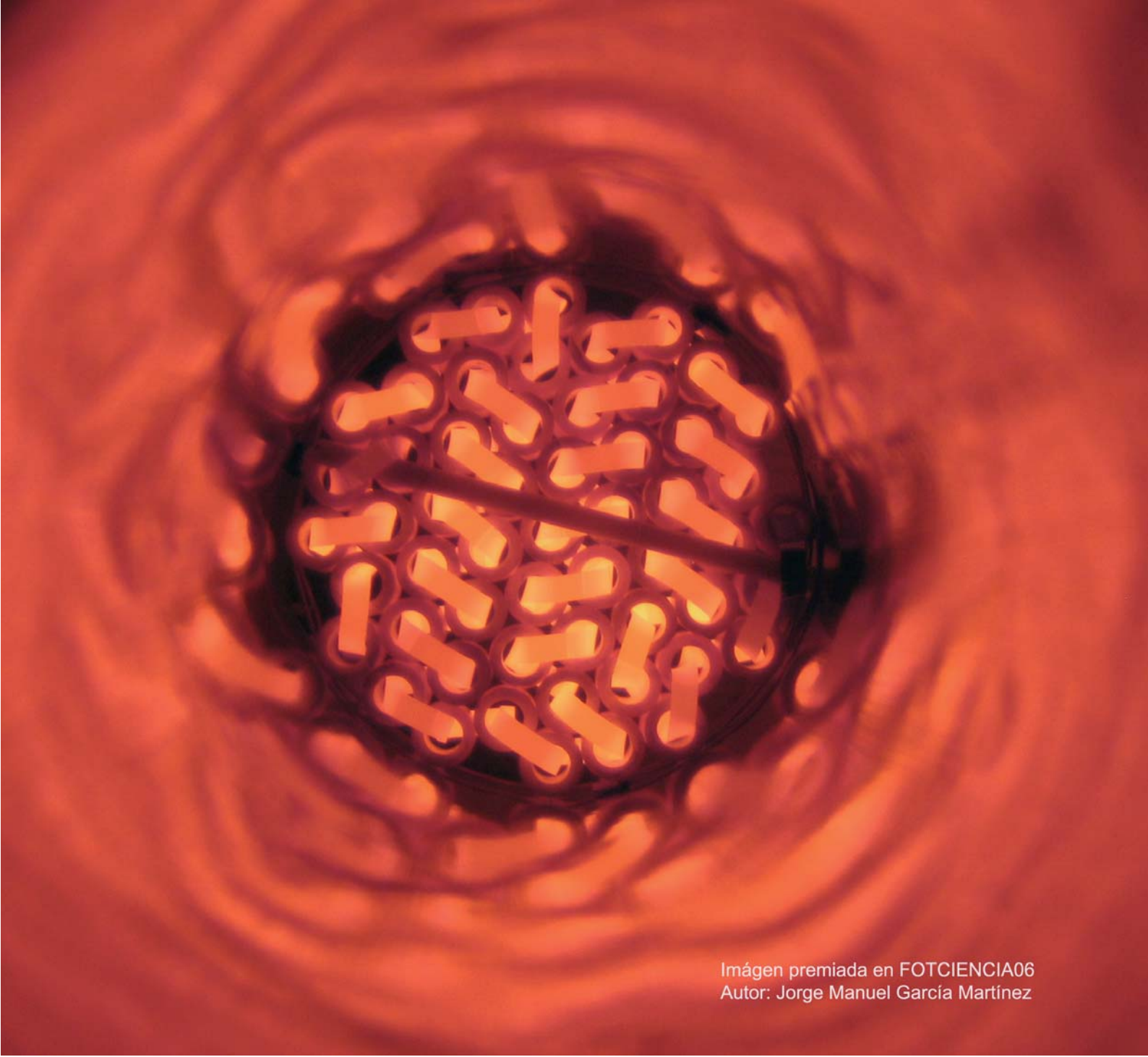
metal diamagnético como es el oro, sino la superación del límite superparamagnético a temperatura ambiente con tamaños tan pequeños de partícula. Un experimento excelente llevado a cabo con átomos aislados de cobalto sugiere que se trata de una física no descrita previamente en el marco de lo macroscópico. Gambardella y colaboradores observaron mediante dicroísmo magnético que a 5°K un átomo aislado de cobalto depositado en una superficie de Pt <111> presentaba una curva de imanación con marcada anisotropía, siendo el eje de fácil imanación la dirección perpendicular a la película de Pt. El experimento así como la física del dicroísmo se ilustran esquemáticamente en la



Microscopio Electrónico de Emisión de Campo utilizado en Investigación en Ciencia de Materiales.
Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC.

Bibliografía

- CRESPO, P.; LITRÁN, R.; ROJAS, T. C.; MULTIGNER, M.; DE LA FUENTE, J. M.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C.; GARCÍA, M. A.; HERNANDO, A.; PENADES, S.; FERNÁNDEZ, A.: *Phys. Rev. Lett.* 93, 087204 (2004).
- Europhysicsnews. Magnetism Special Issue* 34/6 (2003).
- GAMBARDELLA, P.; RUSPONI, S.; VERONESE, M.; DHESI, S. S.; GRAZIOLI, C.; DALLMEYER, A.; CABRIA, I.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P. H.; KERN, K.; CARBONE, C.; BRUNE, H.: *Science* 300, 1130 (2003).
- GARCÍA, M. A.; RUIZ-GONZÁLEZ, M. L.; QUESADA, A.; COSTA KRÄMER, J. L.; FERNÁNDEZ, J. F.; KHATIB, S. J.; WENNBERG, A.; CABALLERO, A. C.; MARTÍN-GONZÁLEZ, M. S.; VILLEGAS, M.; BRIONES, F.; González-Calbet, J. M.; Hernando, A.: *Phys. Rev. Lett.* 94, 217206 (2005).
- OHNO, H.: *Science* 281, 951 (1998).
- RAY, S. G.; DAUBE, S. S.; LETTUS, G.; VAGER, Z. y NAAMAN, R.: *Phys. Rev. Lett.* 96, 036101 (2006).
- SHARMA, P.; GUPTA, A.; RAO, K. V.; OWENS, F. J.; SHARMA, R.; AHUJA, R.; OSORIO GUILLÉN, J. M.; JOHANSSON B. and GEHRING, G. A. *Nature Mater.* 2, 673 (2003).



Imágen premiada en FOTCIENCIA06
Autor: Jorge Manuel García Martínez

ALBERT FIGUERAS

Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia /
Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona. ICMB-CSIC

JORDI PASCUAL

Centre d'Investigació en Nanociència i Nanotecnologia.
ICN. Universidad Autónoma de Barcelona. UAB

5. Nanomateriales

Introducción

La nanociencia y la nanotecnología (N&N) constituyen nuevas aproximaciones a la investigación, la innovación y al desarrollo en base al control de la estructura fundamental y el comportamiento de la materia a nivel atómico. Este enfoque abre la posibilidad de estudio de nuevos fenómenos y la generación de nuevas propiedades que pueden ser utilizadas a nivel de la micro y la macro-escala.

Por la propia naturaleza de la investigación que se realiza en N&N hay muchos sectores tecnológicos que se ven involucrados. Es por ello que se habla de un conocimiento horizontal, toda vez que la N&N utiliza y se apoya en logros obtenidos en diferentes áreas, como son la física, la

química, la biología, etc. Es, pues, un ejemplo claro de *interdisciplinariedad*.

Las aplicaciones tecnológicas que tal conocimiento puede generar son múltiples. Solamente enunciaremos las que según la Comunicación de la Comisión Europea pueden incidir de una manera más clara en nuestra vida común y diaria.

- *Aplicaciones médicas*: mediante,
 - a) sondas miniaturizadas, que pueden ser implantadas para realizar el diagnóstico precoz de enfermedades;
 - b) recubrimientos basados en la nanotecnología, capaces de incrementar la bioactividad y biocompatibilidad de implantes;
 - c) andamiajes (*scaffolds*) auto-organizados, que pueden ser usados para la ingeniería de tejidos

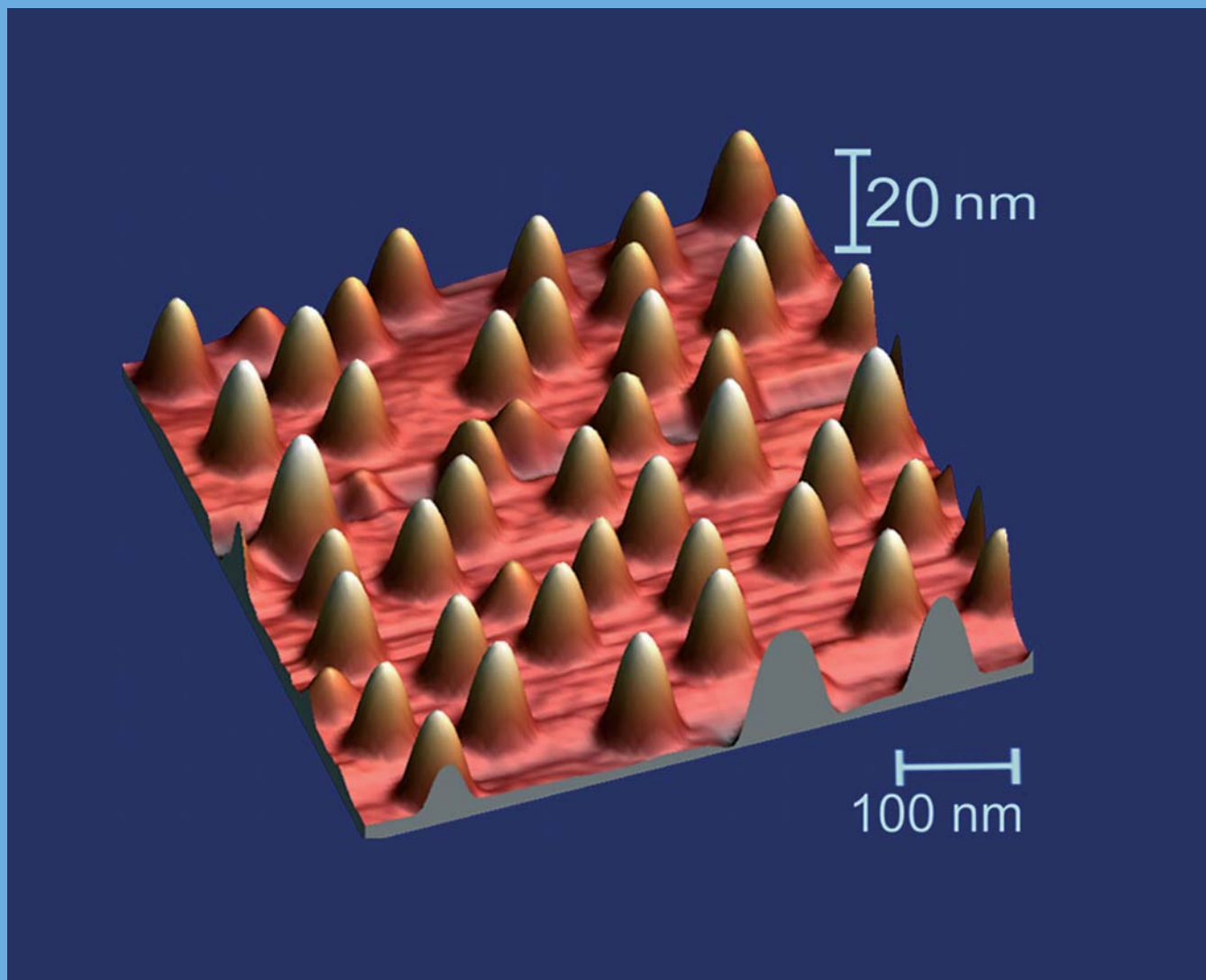


Figura 5.1. Imagen AFM de nanoislas de Ge autoorganizadas, crecidas sobre Si a 700°C.

Fuente: Pascual, J.; Mestres, N.; Valakh, M.Y. y colaboradores.

y materiales biomiméticos con el objetivo, a largo plazo, de reemplazar órganos que presenten disfunciones;

d) nuevos procedimientos para dirigir los medicamentos selectivamente a los focos causantes de las enfermedades;

e) funcionalización específica de nanopartículas, las cuales una vez ancladas en las células tumorales sean capaces de provocar un tratamiento de la enfermedad, como, por ejemplo, mediante la disipación de calor.

- *Tecnologías de la información:* incluyendo,
 - a) el almacenamiento de datos con alta densidad de registro (del orden de 1 terabit/cm²);
 - b) a largo plazo se prevé el desarrollo de la nanoelectrónica molecular y biomolecular, la spintrónica y la computación cuántica.
- *Producción de energía y almacenamiento:* en particular,
 - a) nuevos conceptos desarrollados de pilas de combustible o sólidos

nanoestructurados, con potencial para lograr un eficiente almacenamiento del hidrógeno;

b) células solares eficientes de bajo coste.

- *Ciencia de materiales:* con diversidad de acciones como,
 - a) la inclusión de nanopartículas para reforzar materiales;
 - b) la modificación de superficies;
 - c) el empalme selectivo de moléculas orgánicas para la fabricación de biosensores y dispositivos electrónicos moleculares;
 - d) la mejora de las propiedades de determinados materiales diseñados para trabajar en condiciones extremas.
- *Nanofabricación:* existen dos vías principales,
 - a) una de ellas parte de micro-sistemas (uso de la fotolitografía, por ejemplo, preparación de chips en silicio, etc.) y los miniaturiza (es la llamada vía *top-down*), mientras que la segunda (la vía *bottom-up*) es una aproximación de abajo a arriba, que permite construir

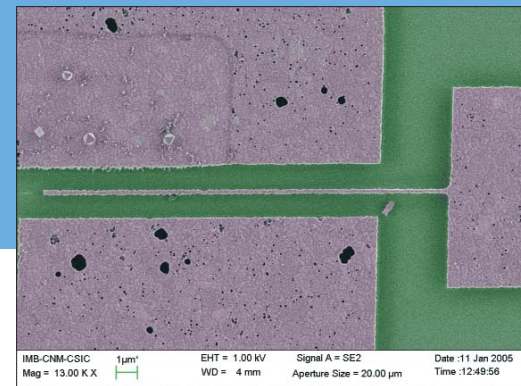


Figura 5.2. Imagen SEM de un resonador mecánico consistente en una palanca de Si, de dimensiones nanométricas, obtenida por litografía de haces de electrones. Actividad del CNM-IMB en NEMS.

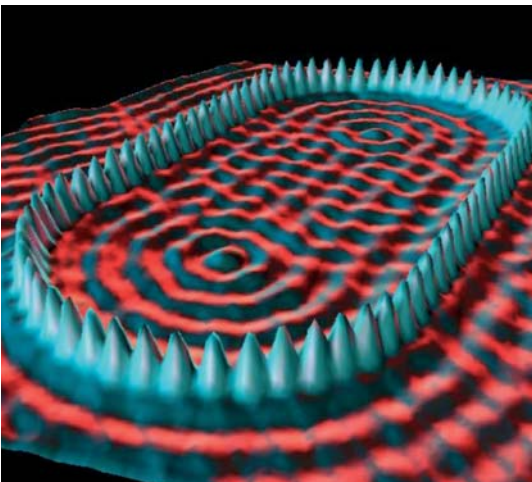


Figura 5.3. Ondas electrónicas estacionarias en un corral cuántico formado por átomos de Xe.

nanoentidades combinando componentes más pequeños (por ejemplo, átomos y moléculas), favoreciendo, guiando y controlando el auto ensamblaje.

- *Instrumentación*: desarrollo de instrumentación para el estudio de las propiedades de la materia a nivel nanoscópico, así como su utilización en procesos de nanofabricación.
- *Investigación sobre comida, agua y medio ambiente*: que permita, a) detectar y neutralizar la presencia de microorganismos, pesticidas, nonilfenoles, etc., y, en general, de compuestos químicos a bajas concentraciones, que resulten nocivos para la salud; b) el desarrollo de procesos basados en la nanotecnología (técnicas fotocatalíticas) para la remediación, reparación y limpieza de tóxicos presentes en el medio ambiente, producidos por episodios de contaminación.

Clasificación de los nanomateriales

Nanomaterial es aquel material que posee unas características estructurales que hace que al menos una de sus dimensiones esté en el intervalo de 1-100 nm (nanoescala). En términos generales su preparación se

realiza a partir de un proceso de síntesis, en la llamada aproximación *botom-up*, donde los bloques constituyentes (“*building blocks*”) se configuran y agrupan mediante estrategias controladas.

Una clasificación que no pretende ser exhaustiva podría ser la siguiente:

- *Nanocompositos*: son materiales formados por nanofases; o sea, con una microestructura compuesta por granos/cristalitos o partículas con dimensiones nanométricas. Su definición puede ser ampliada para abarcar la larga variedad de sistemas 1D (unidimensional), 2D (bidimensional), 3D (tridimensional) y materiales amorfos, que integran componentes distintos mezclados a escala nanométrica.
- *Nanopartículas*: son partículas con dimensiones controladas del orden de unidades, decenas o centenas de nanómetros. Pueden ser semiconductoras, metálicas, óxidos, fullerenos, magnéticas, puntos cuánticos, etc.
- *Nanotubos*: de carbono o no carbonados, compositos, *nanohilos* (metálicos, semiconductores, óxidos, etc.), *nanopuntas*, *nanowiskers*.
- *Superficies nanomodeladas* (*nanopatterned*), *disposiciones ordenadas nanomagnéticas*

(*nanomagnetic arrays*),
nanoestructuras multicapas, etc.

- *Materiales porosos* (a nivel nanométrico), y materiales nanocompositos que se puedan fabricar a partir de ellos (sílica, alúmina, zeolitas, etc.).
- *Nanocapas*: recubrimientos con espesores suficientemente delgados como para ser incluidos en el concepto de nanoescala. Típicamente se habla de nanocapas ferroeléctricas, fotónicas, magnéticas...
- *Nanoestructuras biológicas, materiales biomiméticos*.

Manipulación atómica y molecular

El estudio de la materia a nivel nanométrico ha experimentado un salto cualitativo importante con la irrupción los últimos veinticinco años de microscopías específicas. El sello de estas técnicas es que a la visualización con resolución molecular y atómica de las superficies de sólidos, se le añade la posibilidad de manipular la materia. La manipulación consiste en desplazar moléculas o átomos para formar nuevas y desconocidas formas de agregación, así como para inducir reacciones químicas. Desde el punto de vista químico, este paso es una

revolución, ya que se produce la transición brusca de tener que trabajar con un número elevado de moléculas (típicamente el número de Avogadro) a trabajar con tan sólo dos moléculas, pongamos por caso. Los conceptos termodinámicos, ligados a un número elevado de moléculas, sobre el cual se aplican directamente los métodos estadísticos, quizá deberán ser revisados. El primer ejemplo de manipulación atómica fue realizado por D. Eigler en IBM quien construyó los ya legendarios corrales cuánticos, formados por átomos de Xe sobre superficies de Ni. Con dichos corrales se ha podido visualizar las ondas electrónicas estacionarias, a causa del confinamiento, como se aprecia en la imagen adjunta (figura 5.3., extraída de <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/images/stm15.jpg>).

Con estas técnicas se ha podido también obtener información espectroscópica, vibracional y electrónica, de átomos y moléculas individuales sobre determinados sustratos, e investigar las propiedades magnéticas a escala atómica, llegándose a alcanzar la resolución del spin de un solo átomo, y también se han podido medir las propiedades de conducción eléctrica de las moléculas.

Las técnicas han penetrado también con mucha fuerza en los campos de la

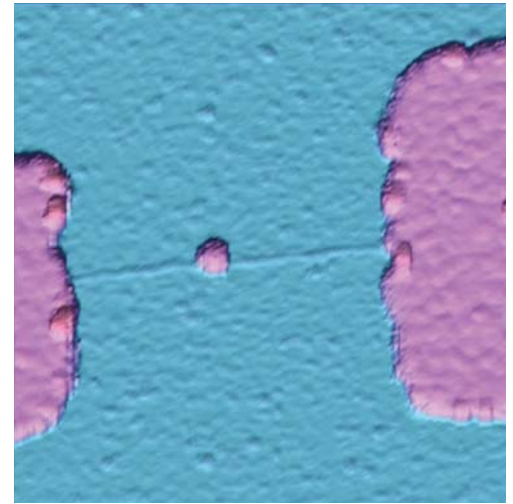
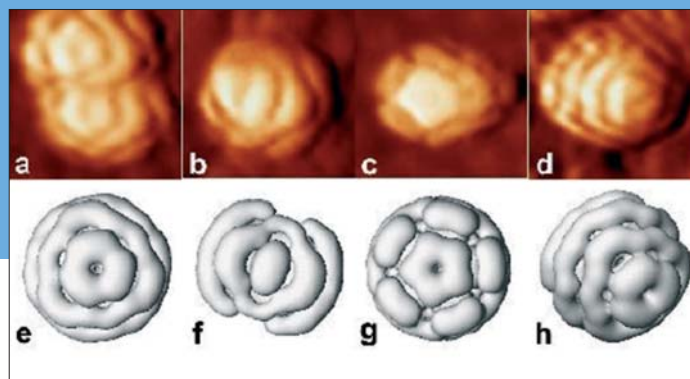


Figura 5.4. Partícula coloidal de Au adsorbida en un nanotubo de carbono, el cual está conectado a dos electrodos nanofabricados. El transistor de nanotubo se usa para contar electrones en la partícula coloidal.

Fuente: Gruneis, Esplandiu y Bachtold.

Figura 5.5. Imágenes experimentales (arriba) y simuladas (abajo) de C_{60} sobre silicio. En las simulaciones, las imágenes corresponden a moléculas de C_{60} con diferente orientación sobre la superficie.

Fuente: P. Ordejón *et al.*, Chem. Phys. Lett. 321, 78 (2000).



biología y la bioquímica. Uno de los ejemplos más relevantes es la manipulación de proteínas individuales y el estudio de sus propiedades mecánicas al deshacer secuencialmente sus estructuras por estiramiento, utilizando fuerzas muy débiles, del orden del piconewton (es decir, 10^{-12} Newton).

A la par de los trabajos experimentales, un potente desarrollo teórico se ha venido gestando. En los últimos años, la simulación se ha convertido en una herramienta imprescindible para comprender el funcionamiento de la naturaleza a nivel de la nanoescala. Aunque las leyes físicas que rigen el comportamiento de la materia a estas escalas (esencialmente, mecánica cuántica y electromagnetismo) son bien conocidas, la complejidad de las ecuaciones que se derivan de ellas es

tal que solamente en los casos más sencillos pueden ser resueltas sin recurrir a métodos numéricos. La gran aportación de las técnicas de simulación a la nanociencia se debe a la feliz coincidencia de que los métodos de simulación por ordenador y la potencia de los computadores actuales hacen posible abordar problemas en sistemas con varios cientos o miles de átomos, precisamente el intervalo de tamaños típicos de los sistemas nanométricos.

Pero el poder de las técnicas de simulación no se reduce a la capacidad de resolver numéricamente estas ecuaciones, sino que va mucho más allá: representa una nueva manera de hacer ciencia, a caballo entre la experimentación y la teoría tradicional, en la que el comportamiento de la naturaleza se

reproduce en un ordenador resolviendo las ecuaciones que la gobiernan. Este enfoque proporciona enormes beneficios, ya que permite, por una parte, una comprensión profunda de los procesos físicos, sus causas y efectos, y su interrelación con la estructura atómica y química, y por otra, un control completo sobre las condiciones del sistema que se desea estudiar (algo difícil de alcanzar en los experimentos). Por otro lado, significan un apoyo fundamental a la investigación experimental, sin el cual el desarrollo de la nanociencia se produciría de una manera mucho más lenta.

Un ejemplo claro de la ayuda que prestan las simulaciones numéricas en nanociencia es la predicción e interpretación de imágenes de microscopía de efecto túnel (STM). Ésta es un área de investigación en la que los experimentos no suelen proporcionar suficiente información para extraer conclusiones definitivas sobre la estructura de los sistemas estudiados, a menos que se cuente con la comparación con las predicciones de las simulaciones. La figura 5.5. muestra las imágenes experimentales de fullerenos C_{60} depositados sobre una superficie de silicio. La interpretación de estas imágenes es fácil si se comparan con las simulaciones.

Aplicaciones biomédicas

Al reducir la dimensión de la materia a tamaños de aglomerados finitos de un pequeño número de átomos, tamaños nanométricos (moleculares), disciplinas clásicas como la física, la química y la biología se entremezclan, se desenfocan sus contornos y se difuminan sus fronteras. Hace más de cien años, Ramón y Cajal, premiado con el Nobel por proponer que las neuronas eran las unidades básicas de cómputo de información en el cerebro, escribía en el prólogo de su libro *Textura del sistema nervioso* (1899): “En el futuro, cuando la ciencia haya alcanzado la plenitud de sus medios de acción, la química y la física no (serán) sino dos aspectos de la mecánica molecular”, vaticinando así la futura revolución en ciencias de la vida auspiciada hoy en día por la nanotecnología.

Tuvieron que pasar décadas para que otra revolución científica ocurriese anticipándose a la revolución actual en nanotecnología: el descubrimiento de la estructura del ADN y la consecuente génesis de la biología molecular. La ciencia entraba dentro de la célula con herramientas propias de otras disciplinas como la física, pues la codificación y transmisión de información genética mediante pares de bases se obtuvo mediante la difracción de Rayos X.

Eran los años cincuenta del pasado siglo.

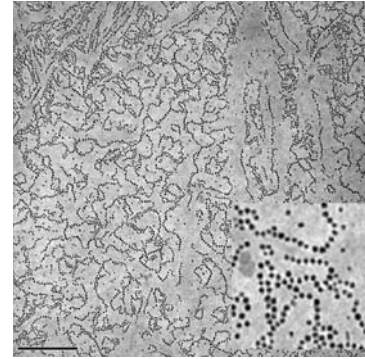
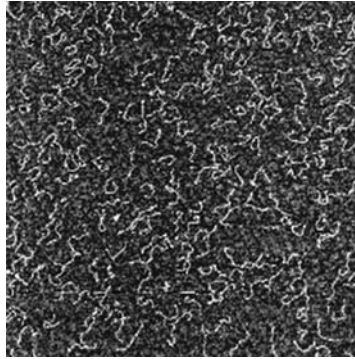
Se sucedieron décadas en las que poco a poco las técnicas de síntesis y caracterización de materia inorgánica llegaron a conquistar el reino molecular, de dimensiones justo un orden de magnitud superior a las del átomo. Las moléculas contienen la información intrínseca del átomo, muestran estados cuánticos y, además, como unidades de construcción, permiten formar estructuras atómicas más complejas que las que se obtienen partiendo de átomos individuales.

Y no sólo se alcanzó el control atómico en aglomerados discretos de un pequeño número de átomos, sino que se pudo llegar a reunir un número de Avogadro de ellos (nanopartículas), dando lugar así a las moléculas inorgánicas primero y luego a la nanotecnología contemporánea, o al menos a una parte muy importante de ella.

Las moléculas, ya sean orgánicas o inorgánicas, están destinadas a “entenderse”, y de ese diálogo fisico-químico podemos aprender mucho sobre una escala, la nanométrica, donde reinan en solitario las fuerzas electromagnéticas y donde se originó y se origina la vida desde hace, se estima, unos 3.500 millones de años.

Así, como se puede apreciar en la figura 5.6., cadenas inorgánicas

Figura 5.6. Izda., microscopia de fuerzas atómicas. ADN depositado sobre mica. Dcha., microscopia electrónica de transmisión. Nanopartículas de Cobalto de 16 nm de diámetro.



(nanopartículas de cobalto unidas por la atracción magnética) o cadenas orgánicas de ADN dispersado en un substrato hidrofílico, muestran el mismo aspecto en una escala en que la forma determina las propiedades, de manera que:

- a) lo que sepamos de un campo lo podemos aplicar a otro, lo que permite compartir información rápidamente;
- b) y más importante aún, podemos hibridar ambos sistemas. De manera que si bien detectar una proteína en un “océano” de proteínas (el cuerpo humano, por ejemplo) es muy difícil, detectar una nanopartícula de oro en un océano de proteínas es muy fácil debido a que el oro tiene una densidad electrónica veinte veces mayor que la de las proteínas, es hidrofílico, conductor y tiene respuestas ópticas particulares.

En esta línea, una importante aplicación de los materiales en el campo de la medicina propuesta recientemente utiliza nanopartículas de oro para marcar depósitos tóxicos de proteínas. Las proteínas basan su función en su estructura. Esta estructura a veces cambia y exponen al exterior residuos hidrofóbicos que aumentan su insolubilidad y fuerzan su agregación y posterior depósito, causando enfermedades como el Alzheimer, el Parkinson, el Huntington o la diabetes tipo II. Hay que tener en cuenta que estas proteínas al ser producidas por el propio organismo no son reconocidas por el sistema inmunológico como agentes tóxicos. En la figura 5.7. se observa cómo las nanopartículas de oro se engarzan a esos depósitos fibrosos de proteínas. Posteriormente la irradiación del conjunto con ondas electromagnéticas con una potencia

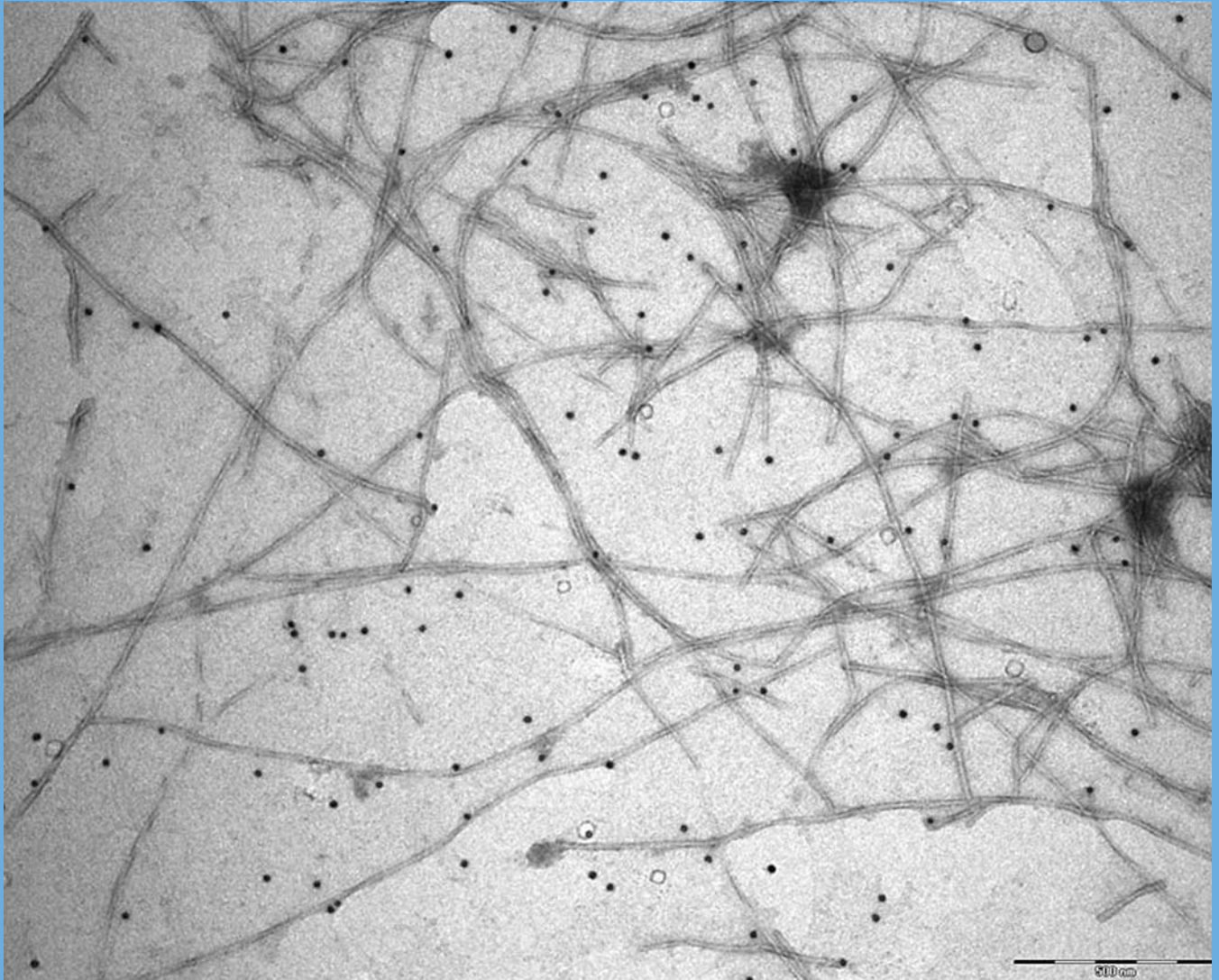


Figura 5.7. Microscopía electrónica de transmisión. Fibras amiloideas conjugadas con nanopartículas de oro.

Fuente: Víctor F. Puentes *et al.*, *Nano Letters* 6, 110 (2006).

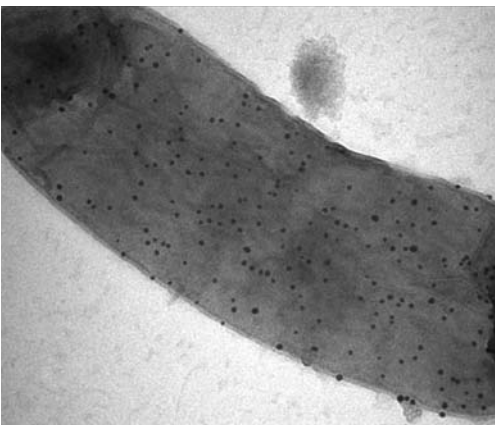


Figura 5.8. Microscopía electrónica de transmisión. Bacteria con nanopartículas de oro en su interior.

unas seis veces más débil que las usadas en telefonía móvil, hace que las partículas se calienten y corten la fibra disolviendo de nuevo los depósitos.

Finalmente, insistir una vez más que quizá lo más significativo, preludio de la revolución científica que se avecina, es la necesidad de la interdisciplinariedad, pues a día de hoy los físicos, químicos y biólogos

han de aprender los respectivos lenguajes y contextos. Así, para un físico es sorprendente que una bacteria fagocite (figura 5.8.) el depósito de proteínas de la figura 5.7., lo que conlleva que en su interior se introduzcan nanopartículas de oro. Este fenómeno se puede utilizar para detectar células cancerígenas, debido a su elevada capacidad fagocitadora.

Bibliografía

- ÁLVAREZ, M.; CALLE, A.; TAMAYO, J.; LECHUGA, L. M.; ABAD, A. AND MONTOYA, A.: "Development of Nanomechanical biosensors for the detection of the pesticide DDT", *Biosensors and Bioelectronics* 18, 649 (2003).
- BACHTOLD, A.; HADLEY, P.; NAKANISHI, T. Y DEKKER, C.: "Logic circuits with carbon nanotube transistor", *Science* 294, 1317 (2001).
- BRANDBYGE, M.; MOZOS, J. L.; ORDEJÓN, P.; TAYLOR J. Y STOKBRO, K.: "Density-functional method for nonequilibrium electron transport", *Phys. Rev. B* 65, 165401 (2002).
- EUR 21151-La Nanotecnología. *Innovaciones para el mundo del mañana* (2004). Luxemburgo: Oficina de Publicaciones de las Comunidades Europeas. CE.
- Europea Industrial Research. *Uncovering the Secrets of Nanotechnology* (2004) <http://www.cordis.lu/nanotechnology>
- FRAXEDAS, J.: "Perspectives On Thin Molecular Organic Films", *Advanced Materials* 14 1603 (2002).
- PUNTES, VÍCTOR F. K. y ALVISATOS, P.: "Nanocrystals Size and Shape Control: the Case of Co", *Science* 291, 2115 (2001).

6. Biomateriales: retos y alternativas

Introducción

La Ciencia de los Biomateriales es una disciplina emergente de considerable desarrollo y enorme interés social y económico, de tal forma que constituye uno de los sectores estratégicos en los programas de I+D a nivel internacional. El desarrollo de esta ciencia claramente interdisciplinar ha ido produciéndose de forma paralela al de materiales avanzados, diseñados inicialmente para aplicaciones que tenían poca relación con el organismo humano, pero que han supuesto la base del desarrollo de técnicas, metodologías, instrumentación y dispositivos de muy variada naturaleza, diseño y morfología. La figura 6.1. muestra de forma esquemática la evolución histórica del concepto y metodologías

aplicadas a lo largo del tiempo para el tratamiento de afecciones humanas sin tener en cuenta su etiología.

Gracias a estos avances, en la segunda mitad del pasado siglo XX se produjo una gran revolución que cambió el concepto del tratamiento de un gran número de afecciones de muy dudosa solución hasta esos tiempos. Genéricamente se plantearon dos alternativas que han ido progresando con el paso del tiempo mediante la adecuada selección de materiales y metodologías, así como a los tremendos avances en las técnicas de anestesia, esterilización y control de los pacientes durante las intervenciones quirúrgicas, y al desarrollo de nuevos medicamentos: los implantes y los trasplantes. Ambas alternativas presentan sus ventajas y sus limitaciones, pero su

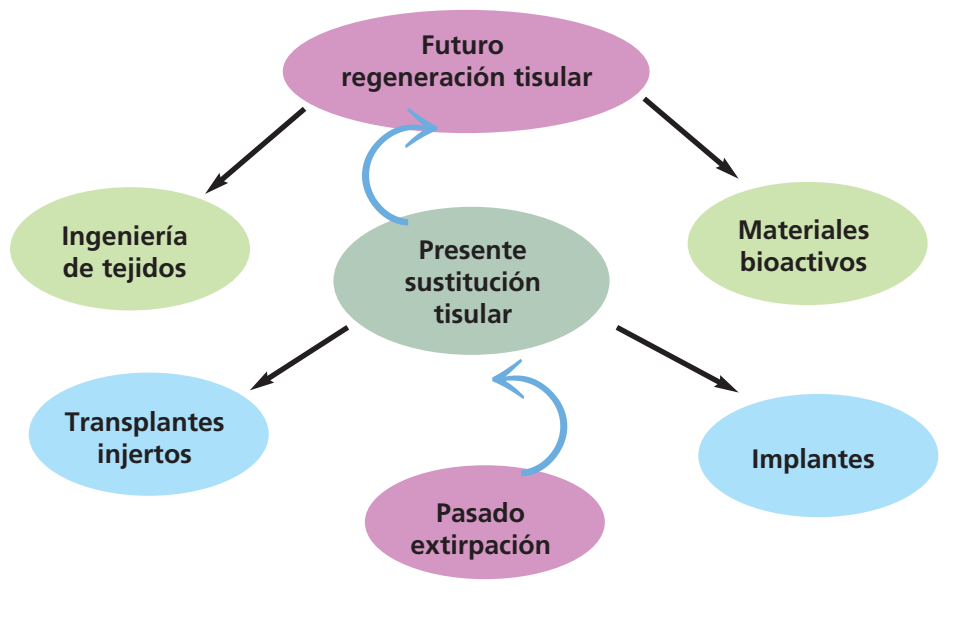


Figura 6.1. Desarrollo de la aplicación de los biomateriales y expectativas de futuro.

desarrollo ha sido espectacular y hoy día ofrecen unas garantías de vida que difícilmente podrían haberse esperado tan sólo hace treinta años. Es necesario reconocer que desde hace bastantes años, y a la vista de los excelentes resultados que han llegado a alcanzar los trasplantes, esta técnica se considera como la más idónea en el caso de órganos vitales como riñón, hígado, pulmón y corazón, pero todavía resulta muy limitada en el caso de buena parte de las afecciones traumatológicas, como son las

articulaciones, en buena medida defectos en ligamentos, tendones, así como en cirugía vascular o en los procesos de regeneración epitelial en grandes quemados, donde la disponibilidad de tejido es relativamente limitada, en cirugía plástica o en oftalmología, y en gran número de aplicaciones dentales. Por ello, el desarrollo de implantes basados en materiales muy diversos que proceden del mundo de los metales, las cerámicas, los polímeros y los composites o materiales compuestos, ha ido marcando las pautas de metodologías, y tratamientos alternativos que han supuesto un inestimable avance para la lucha contra enfermedades muy diversas e importantes afecciones producidas por accidentes en un sector de población relativamente joven.

Biomateriales como implantes

La ventaja más sobresaliente de los biomateriales como implantes, prótesis o dispositivos implantables es su disponibilidad, reproducibilidad y adaptación biomecánica. Muchas son las aplicaciones de diversos tipos de materiales de origen metálico, cerámico, polimérico y materiales compuestos, que aportan soluciones

muy eficaces al diseño y aplicación de prótesis y dispositivos muy diversos en el organismo humano, como así lo muestra el esquema de la figura 6.2. Su desarrollo, producción y aplicación se controla a nivel internacional mediante reglas de control muy estrictas, que emanan predominantemente de las normas establecidas por la “Food and Drug Administration” FDA en Estados Unidos, y por las normas ISO en Europa. No obstante, el desarrollo de biomateriales no está excluido de sorpresas, unas veces muy satisfactorias y otras no tanto, pues a pesar de los controles de experimentación antes de su aprobación en Aplicaciones humanas, los modelos experimentales que se utilizan no suponen más que aproximaciones del comportamiento que se debe esperar en humanos, pero no es hasta que se utiliza en la práctica quirúrgica o en la clínica, cuando se establece una comprobación del verdadero comportamiento de un determinado biomaterial.

Es necesario resaltar que a pesar de todo, muchos implantes que se utilizan hoy día presentan problemas de estabilidad en la superficie por sus interacciones con los tejidos humanos y los fluidos fisiológicos con los que se encuentra en contacto. Los aspectos relacionados con las características y propiedades superficiales constituyen

uno de los campos más estudiados hoy día por las escuelas más avanzadas en este tema. Como se muestra en la figura 6.3., la estructura química y factores relacionados con la misma, como es la energía interfacial, la carga eléctrica neta y la distribución de cargas, o incluso la topografía de material, influyen de forma determinante en su comportamiento a corto, medio o largo plazo. El diseño de materiales avanzados con propiedades y características adaptadas a los parámetros interfaciales, supone una contribución relevante al desarrollo de biomateriales con mejores prestaciones en aplicaciones biomédicas. Así prótesis articulares con recubrimientos de gran dureza, a base de nitruro de silicio y con un acabado superficial muy pulido, aportan unas propiedades de rozamiento mínimo, desgaste y resistencia a la fatiga excelentes, que han permitido desarrollar prótesis con una vida media muy superior a las tradicionales de acero inoxidable, o incluso a las de aleaciones avanzadas de cromo-cobalto, o titanio-aluminio-vanadio. El tratamiento superficial o la aplicación de recubrimientos específicos proporcionan una alteración de las propiedades de la superficie, respetando las características fundamentales del material en su conjunto.

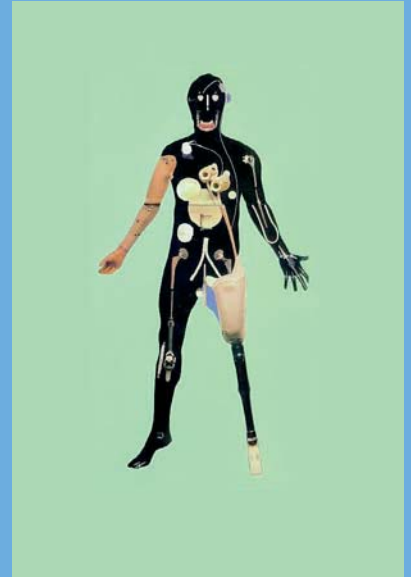


Figura 6.2. Posibilidades de aplicaciones de materiales como implantes y dispositivos biomédicos.

Fuente: Esquema tomado de Nacional Geographic.

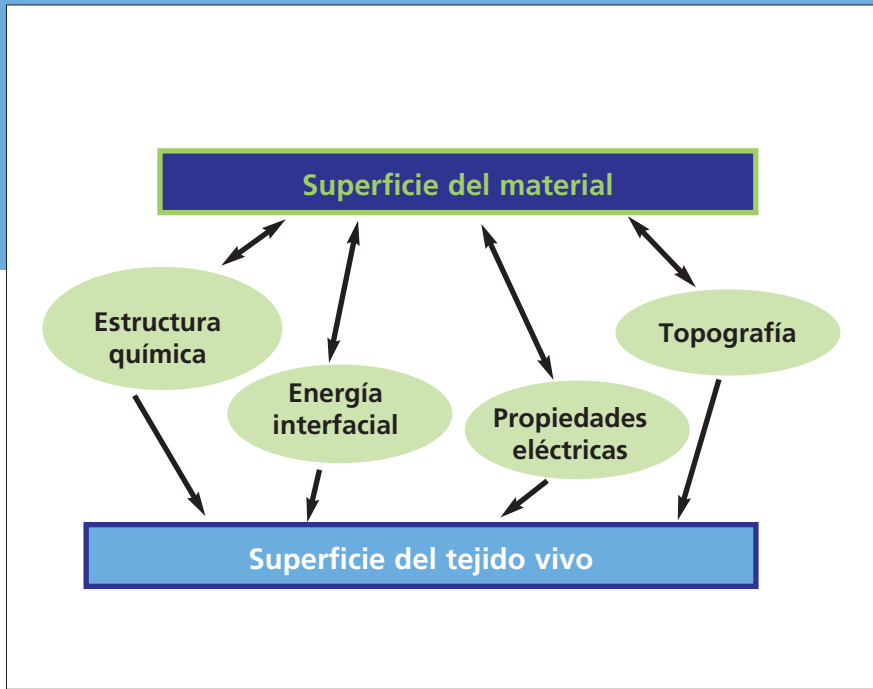


Figura 6.3. Factores que afectan a las interacciones entre un biomaterial y el tejido vivo en contacto con él.

A veces no existe una congruencia biomecánica entre el implante y el tejido en el que se aplica (una muestra clara es la diferencia de propiedades mecánicas como es el módulo elástico del vástago femoral en prótesis de cadera comparado con el del hueso cortical del fémur), o la producción de micropartículas por fricción y desgaste de componentes de prótesis de articulaciones como la prótesis de cadera o de rodilla.

Además de ello, existen dos características importantes que suponen una limitación inherente al uso de biomateriales. Por un lado es la incapacidad de autoreparación o autoregeneración, que tienen los tejidos naturales, así como la imposibilidad de modular su respuesta biomecánica de acuerdo con los requerimientos del organismo en cada momento. Como consecuencia de ello, todo implante tiene una vida limitada que lógicamente pretende ser lo mayor posible para los implantes bioestables, y para lo que se ha recurrido al diseño de sistemas que ofrezcan una garantía de estabilidad, seguridad y anclaje permanente y lo más duradero posible. Éste es, por ejemplo, el caso del desarrollo de diseños de prótesis para cirugía ortopédica con fijación morfológica o biológica mediante el crecimiento de tejido en la superficie porosa de la prótesis, o bien mediante la incorporación de recubrimientos cerámicos bioactivos que

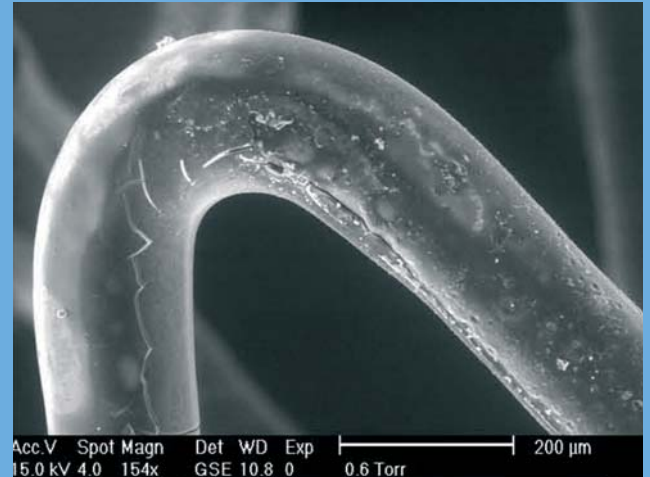
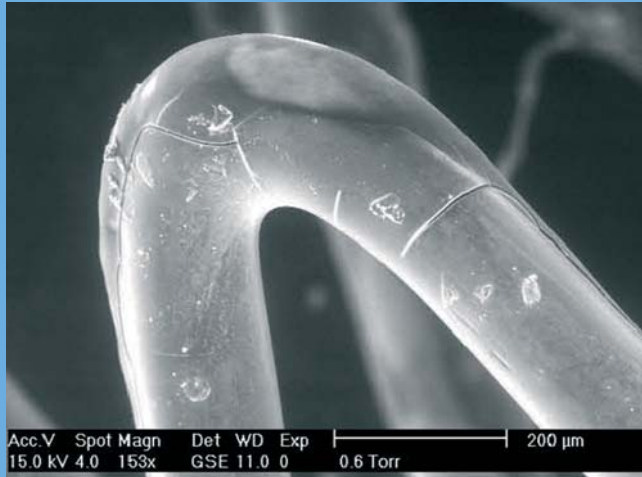


Figura 6.4. Micrografías de nuevos "stents" coronarios recubiertos con polímeros activos de carácter antitrombogénico, y que actúan como sistemas de liberación controlada de fármacos antiproliferativos.

proporcionen una interfaz congruente con el tejido óseo circundante. Una ventaja importante de la incorporación de elementos bioactivos en la superficie de las prótesis ortopédicas es que permite y estimula la formación de enlaces entre el componente bioactivo y las fibrillas de colágeno del componente óseo circundante, que llegan a tener una resistencia incluso superior a la normalmente establecida entre las fibrillas de colágeno del hueso, probablemente como consecuencia de la formación de una capa densa nanométrica de aglomerados cristalinos de hidroxí-carbonato apatita, que se unen a las fibrillas de colágeno, como así ha señalado Larry Hench recientemente. La aportación de centros del CSIC en el desarrollo de sistemas cerámicos y biovidrios a base de derivados de calcio como wollastonita, así como de eutecticos wollastonita-fosfato tricálcico, y de materiales compuestos con sistemas poliméricos reabsorbibles, constituye un tema de actualidad y trascendencia en el desarrollo de nuevos biomateriales que tratan de mimetizar a los componentes de buena parte de nuestro sistema esquelético.

Uno de los aspectos más interesantes del desarrollo de nuevos biomateriales relacionado con la gran versatilidad que aportan los sistemas

poliméricos es la posibilidad de aplicar recubrimientos activos, con propiedades mecánicas adecuadas y posibilidades de que actúen como sistemas farmacológicamente activos, y como sistemas de liberación controlada de fármacos específicos. En este sentido, el CSIC está trabajando activamente en colaboración con empresas españolas en el desarrollo de nuevos “stents” coronarios recubiertos con polímeros activos, y que actúan como sistemas de liberación controlada de agentes antiproliferativos celulares. En la figura 6.4. se muestran unas fotografías obtenidas por microscopía óptica y electrónica de sistemas que se están estudiando y que se encuentran en fase muy avanzada de desarrollo con buenas posibilidades de su comercialización en un breve periodo de tiempo.

Regeneración de tejidos e “Ingeniería Tisular”

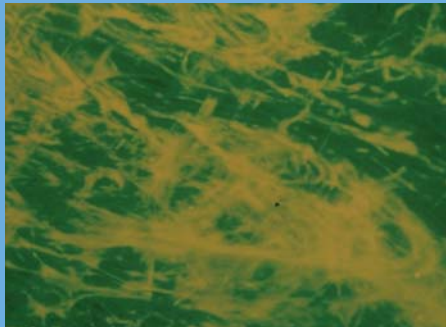
Los avances producidos en los últimos años sobre el control de los procesos de división y crecimiento celular utilizando líneas muy variadas que van desde células madre hasta las más diferenciadas, fibroblastos, condrocitos, osteoblastos, endoteliales, etc., ha estimulado el desarrollo de un atractivo y nuevo campo de actividad

que constituye el reto de futuro desarrollo de aplicaciones en los procesos de regeneración de tejidos y órganos, como se indica esquemáticamente en la figura 6.1. La nueva disciplina, conocida como Ingeniería de Tejidos tiene como objeto aprovechar los conocimientos de la Bioingeniería, la Biología, la Ciencia de los Biomateriales, para conseguir controlar procesos de regeneración de tejidos en medios de cultivo apropiados, a partir de una pequeña biopsia de un paciente, para después conseguir suficiente cantidad de tejido en un tiempo razonable, que pueda ser implantado en el organismo defectuoso. Las perspectivas de esta nueva actividad son enormes tanto desde un punto de vista básico, académico, como desde el punto de vista socioeconómico, y a ella se está dedicando gran esfuerzo desde las instituciones más representativas. Su desarrollo está basado en dos conceptos diferentes pero complementarios: el primero de ellos considera el proceso de regeneración de tejidos a partir de cultivos celulares específicos “in vitro”, utilizando un soporte (normalmente un sistema polimérico poroso y biodegradable) y su posterior implantación en el organismo; el segundo está basado en la aplicación de un sistema soporte que contiene los



**Hidrogeles poliméricos
de origen natural
soportes de quitosano**

**Condiciones
fisiológicas**



**Proliferación
celular**

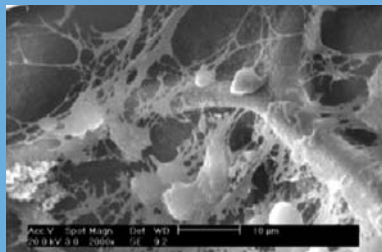


Figura 6.5. Soportes poliméricos de origen natural, con una excelente respuesta de adhesión y proliferación celular. El soporte de quitosano en forma de película porosa se hincha con facilidad y de forma biomimética constituye un sustrato adecuado para conseguir un sistema soporte/tejido celular apropiado para ser implantado y contribuir con eficacia a la regeneración tisular.

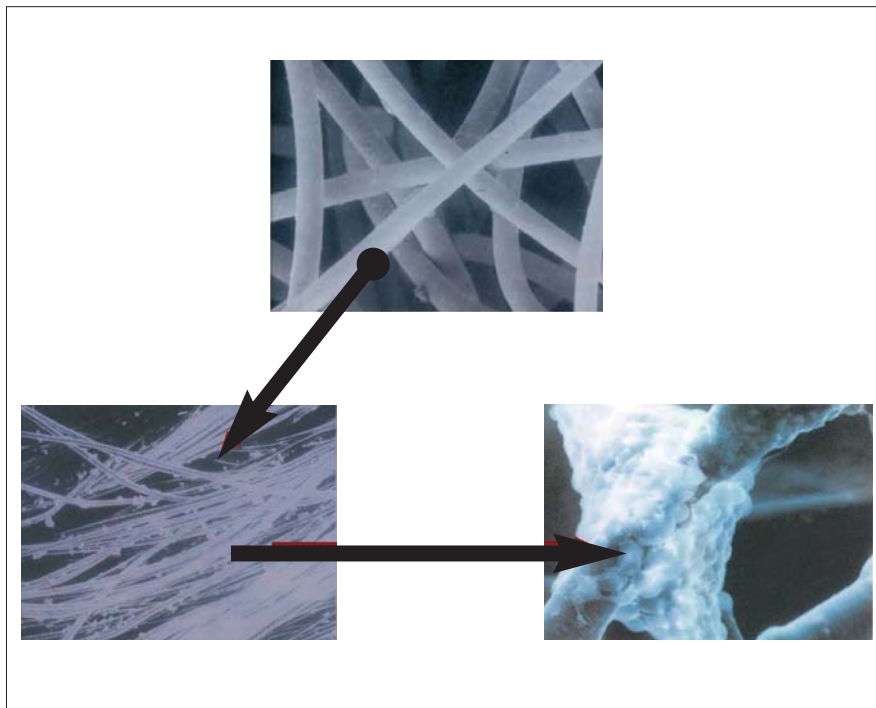


Figura 6.6. Proliferación celular en soportes de fibras poliméricas biodegradables, que constituyen una contribución notable en desarrollos en Ingeniería de Tejidos.

factores de crecimiento necesarios para conseguir estimular un proceso de regeneración tisular *in situ*, y para ello utiliza un sistema polimérico biodegradable o reabsorbible en forma de matriz blanda o de naturaleza de hidrogel, capaz de ofrecer un perfil de liberación adecuado de los factores de crecimiento y compuestos bioactivos necesarios para activar el proceso de regeneración tisular. En cualquiera de los dos planteamientos es necesario considerar que el aporte de biomateriales proporciona una

base o matriz adecuada para conseguir restaurar o regenerar la estructura, la biofuncionalidad, la actividad metabólica y el comportamiento bioquímico, así como las características biomecánicas del mismo. La figura 6.5. muestra la imagen de soportes biomiméticos preparados a base de polímeros hidrofílicos naturales; y la figura 6.6., la de sistemas poliméricos en forma de fibras biodegradables porosas, que presentan una excelente adhesión celular y permiten la proliferación y crecimiento celular, que en definitiva supone la regeneración de un tejido específico donde sea necesaria su aplicación. Finalmente, en la figura 6.7. se muestran micrografías de micropartículas poliméricas sensibles a diferentes agentes externos (humedad, pH, concentración salina, etc.), que se utilizan como vehículos de sustancias bioactivas (medicamentos, hormonas, factores de crecimiento), para conseguir una acción terapéutica localizada y eficaz de los principios activos incorporados a las correspondientes partículas.

Conclusión

En la actualidad, el uso de biomateriales está generalizado existiendo una clara complementariedad entre las opciones

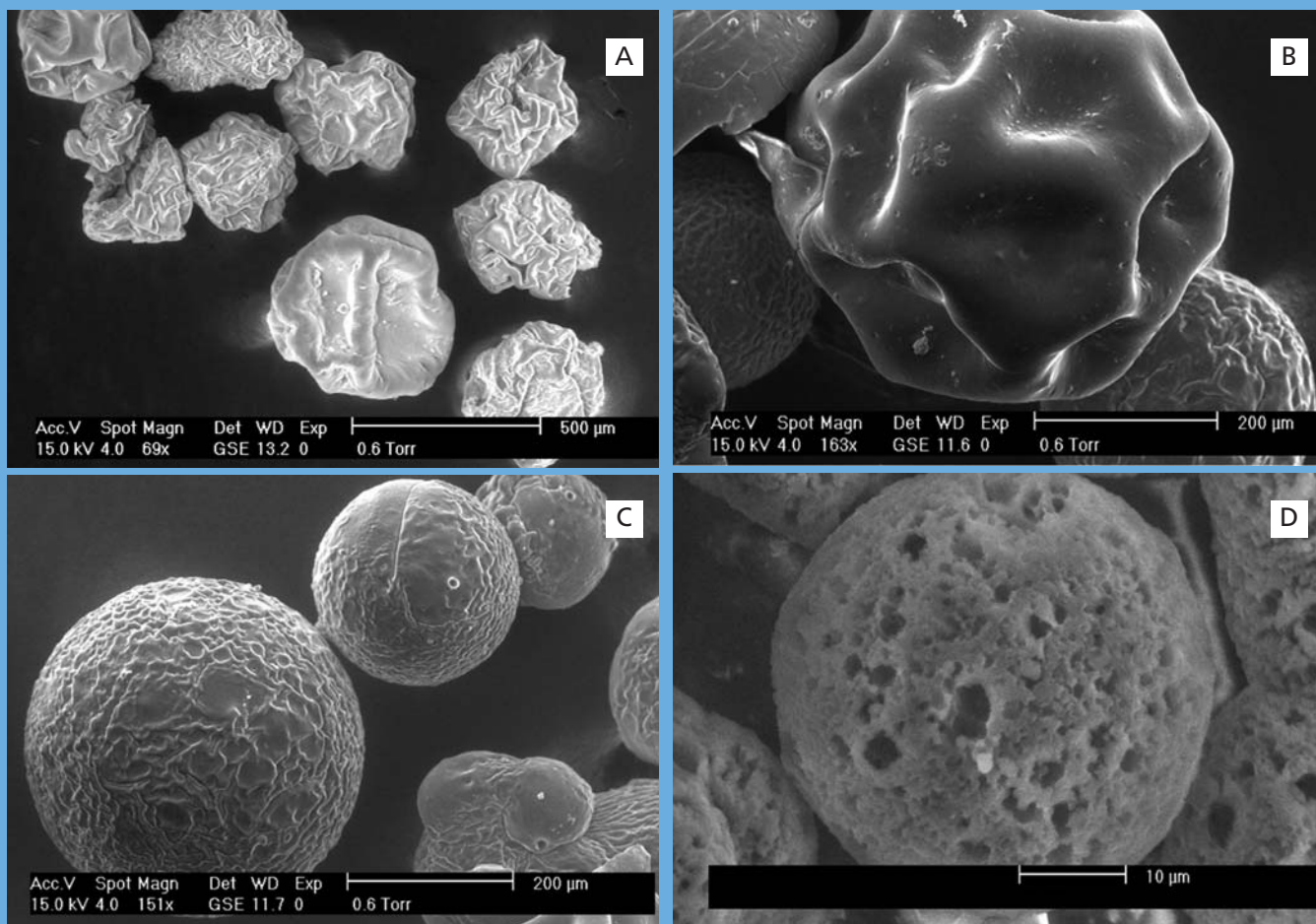


Figura 6.7. Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental, ESEM, de micropartículas de sistemas poliméricos sensibles al grado de hidratación y al pH del medio (A y B), micropartículas biodegradables cargadas con principios bioactivos (C), y micropartículas porosas (D), que pueden aplicarse con eficacia para la dosificación controlada y dirigida de medicamentos específicos, factores de crecimiento, hormonas, etc.

que ofrecen los metales, cerámicas, polímeros y composites, y los desarrollos más interesantes están ligados a una clara participación multidisciplinar en donde deben estar presentes desde los especialistas en medicina y cirugía hasta los diseñadores

en bioingeniería, pasando por físicos, químicos, e ingenieros de materiales, así como farmacéuticos, biólogos y médicos especialistas en el análisis del comportamiento biológico tanto a nivel celular como en el ámbito tisular.

Bibliografía

- ENDERLE, J.; BLANCHARD, S.; BROMZINO, J.: *Introduction to Biomedical Engineering*. Academic Press, San Diego, California, USA 2000.
- HENCH, L.: "Biomaterials: A forecast for the future". *Biomaterials* 19, 1419-1423 (1998).
- PATRICK, C. W.; MIKOS, A. G.; MCINTIRE, L.: *Frontiers in Tissue Engineering*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1998.
- RATNER, B.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E.: *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, San Diego, California USA, 1996.
- SASTRE, R., DE AZA, S.; SAN ROMÁN, J.: *Biomateriales*. Faenza Editrice Iberica, Faenza, Italia, 2004.
- R. L. REIS y SAN ROMÁN, J. (eds.): *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. CRC Press, Boca Ratón, USA, 2005.

CARLOS ZALDO

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. ICMM-CSIC

7. Materiales para los láseres de hoy y mañana

Introducción

LASER (en lo sucesivo láser) es la abreviatura inglesa de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Un láser consta de un sistema de bombeo que aporta energía externa, un medio donde se produce la amplificación óptica de una longitud de onda λ_L y una cavidad óptica que permite la acumulación de la energía amplificada. Después de las aportaciones teóricas de Townes, Basov y Prokhorov, quienes recibieron el premio Nobel en 1964, el primer láser fue operado por Theodore Maiman en 1960 utilizando un cristal de rubí (Al_2O_3 dopado con Cr^{3+}) obteniendo emisión laser en $\lambda_L = 694 \text{ nm}$ ¹. Este tipo de láser se

denomina láser de estado sólido. En el mismo año, A. Javan desarrolló el primer láser de gas utilizando una mezcla de He-Ne ($\lambda_L = 633 \text{ nm}$) y el primer láser de diodo semiconductor fue operado por R. N. Hall en 1962, utilizando una heterounión en GaAs ($\lambda_L = 850 \text{ nm}$). El mayor sistema láser se construye actualmente en el Lawrence Livermore National Laboratory, <http://www.llnl.gov/nif>, con el objeto de reproducir las condiciones de presión (10^{11} atm) y temperatura (10^8 K) existentes en el centro del Sol. Tras su puesta en funcionamiento prevista para 2010, producirá 500 TW de potencia mediante la concentración de 192 haces láser ultravioletas. Esta tremenda evolución del láser ha sido

1. "Stimulated Optical Radiation in Ruby", T. H. Maiman, *Nature*, vol. 187, pp. 493-494 (1960).

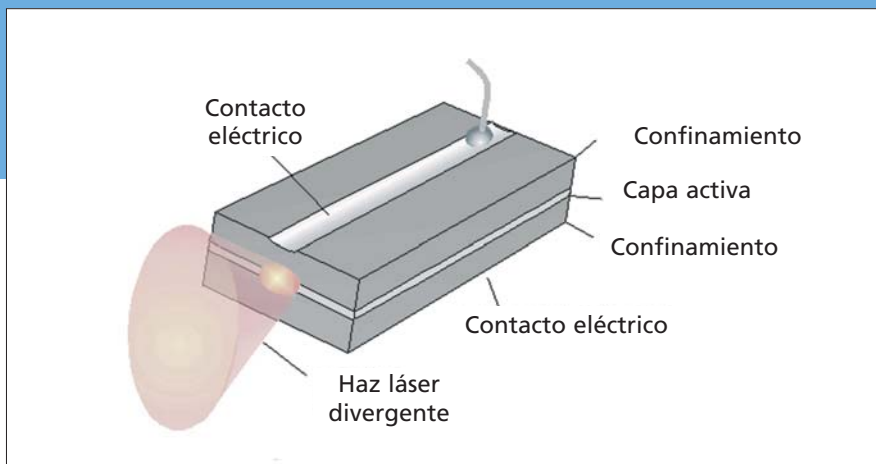


Figura 7.1. Esquema de un láser de diodo con emisión lateral.

posible debido a la mejora sistemática de los materiales.

Aunque la antigüedad del láser no alcanza los cincuenta años ya ocupa un sitio destacado en la vida cotidiana, en aplicaciones biomédicas, en la producción industrial y en el desarrollo científico. Las ventas mundiales de sistemas láser en 2005 alcanzaron 5.900 millones de dólares con un crecimiento del 10% anual en los últimos cinco años².

Semiconductores en láseres

La *unión pn* es el fundamento de los láseres de diodo semiconductor.

En la estructura más popular que se muestra en la figura 7.1. la corriente se propaga transversalmente a la unión y la luz láser se propaga en su plano. Los láseres de diodo son muy eficientes en términos de conversión de energía eléctrica a óptica lo que ha permitido su miniaturización como clave de su éxito comercial. Su rango de emisión clásico es del rojo al infrarrojo cercano correspondiendo con las energías de la banda prohibida o *gap* de los semiconductores con transiciones electrónicas directas. Los materiales más utilizados son aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{P}$ ($\lambda_L = 600\text{-}900\text{ nm}$) y $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($\lambda_L = 1.3\text{-}1.5\ \mu\text{m}$), λ_L se selecciona variando la composición.

La clave del éxito para la fabricación de láseres de semiconductor eficientes y duraderos ha estado en el desarrollo de epitaxias con algunos nanómetros (10^{-9} m) de espesor y muy baja densidad de defectos en las intercaras

2. "Laser marketplace 2006", *Laser Focus World*, vol. 42, p. 78 (2006).

($<10^4 \text{ cm}^{-2}$). Para ello se crecen sucesivas capas estableciendo un gradiente de composición hasta alcanzar el parámetro de red de la composición necesaria para producir la λ_L requerida. La evolución de los láseres de diodo desde el rojo hacia el verde-azul-violeta requiere el desarrollo de nuevos materiales con mayor *gap* y conductividad eléctrica suficiente. Ya existen estos láseres, pero su eficiencia y durabilidad aún no son comparables a las de los láseres basados en AlGaAs o InGaP. Los compuestos que se investigan son $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ para el verde, GaN para el verde-azul-violeta y recientemente ZnO para el ultravioleta.

En los últimos cinco años se ha podido observar la incorporación de iluminación azul intensa en teléfonos móviles y equipos de audio. El responsable de estas innovaciones es el GaN y el gran motor de su desarrollo es el almacenamiento de datos. El GaN es un material de estructura cristalina hexagonal, al igual que

el AlN y el InN con los que forma aleaciones y a través de las cuales su *gap* puede seleccionarse entre $\lambda_L \approx 200$ y 1200 nm. Debido a la falta de substratos de GaN de tamaño adecuado, las epitaxias de InGaN se crecen sobre substratos de zafiro (Al_2O_3), también hexagonal pero con un desajuste importante de parámetro de red. Esto da lugar a gran cantidad de defectos ($\approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) en la intercara que se propagan a través de un crecimiento de tipo columnar. Para formar capas compactas de GaN se necesitan $\approx 100 \mu\text{m}$ de espesor a fin de facilitar la coalescencia de las columnas. La presencia de estos defectos da lugar a una conducción eléctrica tipo n y alta resistividad. En 1989 el grupo de S. Nakamura³, al eliminar los restos de hidrógeno, logró conductividad de tipo p en GaN:Mg abriendo el paso a uniones pn. Un año después se producían diodos electroluminiscentes (LEDs) azules utilizando estructuras de InGaN/GaN. En 1995 se produjeron láseres con emisión $\lambda_L \approx 380\text{-}450 \text{ nm}$



Figura 7.2. Instalaciones láser de alta potencia (10^{19}W/cm^2) del Instituto Max Born en Berlín (obsérvese el tamaño del sistema láser en relación a las personas al fondo de la fotografía).

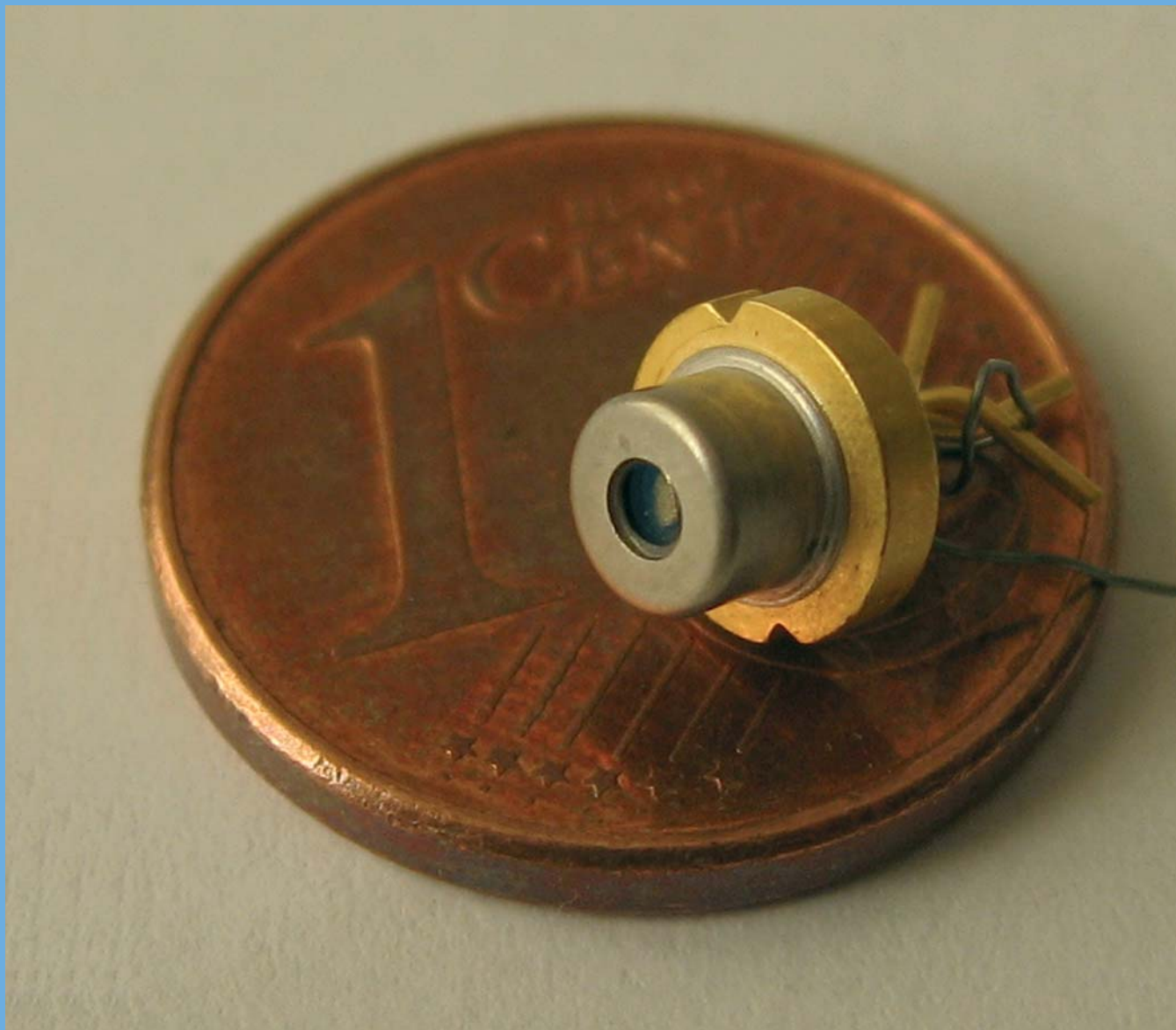


Figura 7.3. Diodo láser encapsulado sobre un céntimo de euro.

y en la actualidad se obtienen 30 mW durante ≈ 15.000 h.

El nuevo panorama de los láseres de estado sólido

El desarrollo de láseres de semiconductor eficientes y con bajo coste (actualmente $\approx 25\text{€}/\text{W}$) ha revolucionado la tecnología de bombeo óptico, conduciendo a una reducción dramática de las dimensiones y consumos eléctricos. Ya existen láseres de estado sólido de 100 mW que caben en la mano. El medio láser es un sólido transparente dopado con un ión activo capaz de absorber la luz de bombeo y reemitir esa energía en forma de fotones con λ_L . Inicialmente los láseres de estado sólido fueron bombeados con lámparas de descarga eléctrica en gases nobles (Xe, Kr) a alta presión con emisión espectralmente continua. Como iones activos se utilizaban Cr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} y Ho^{3+} que sólo absorben algunas bandas de luz ultravioleta y visible lo que supone un bajo rendimiento energético del sistema. Aunque los láseres de diodo pueden diseñarse para que exista un buen solapamiento entre su emisión

y la absorción del láser de estado sólido, en la práctica sólo unas pocas λ_L están comercialmente disponibles en láseres de diodos con una relación potencia/precio aceptable. Por tanto ha sido necesario desarrollar láseres de estado sólido basados en nuevos iones. En particular Yb^{3+} ($\lambda_L \approx 1.05 \mu\text{m}$), $\text{Yb}^{3+}+\text{Er}^{3+}$ ($\lambda_L \approx 1.5 \mu\text{m}$) y Tm^{3+} ($\lambda_L \approx 2 \mu\text{m}$) son las opciones actualmente consideradas.

Dado que el Nd^{3+} y en particular su incorporación a matrices cristalinas de granates de itrio y aluminio (Nd:YAG) es el sistema láser de estado sólido más conocido, ilustraremos las ventajas del Yb^{3+} frente al Nd^{3+} en el contexto del bombeo con diodos. La figura 7.2. muestra un esquema de niveles de ambos iones. Llama la atención la simplicidad de los niveles energía del Yb^{3+} frente al Nd^{3+} . Esto permite evitar algunos mecanismos de pérdidas ópticas, por ejemplo el *up-conversion*, mediante el cual se excitan electrones al doble de la energía de bombeo. En Yb^{3+} esto no es posible porque no existen niveles excitados superiores a los que se pueblan con la radiación del bombeo infrarrojo. Tampoco existen niveles intermedios que compitan por la emisión, por lo que el rendimiento

luminescente del nivel excitado es $\approx 100\%$. La separación energética entre el nivel excitado y el radiativo es pequeña, en consecuencia la energía residual que se trasfiere al medio láser de manera no radiativa también es pequeña y la necesidad de refrigeración del medio disminuye. Pese a ello, cuando la potencia del bombeo aumenta, el calentamiento del cristal produce modificaciones de sus constantes ópticas que afectan a la propagación del haz láser obteniéndose fractura por la tensión mecánica acumulada en la superficie y por debajo de este límite una calidad del haz deteriorada. Para disminuir el daño termo-óptico se han desarrollado materiales compuestos donde los extremos del láser están libres de dopaje, de manera que la superficie sometida a tensión está soportada por otra libre de tensión. No obstante, el avance más considerable tanto en la potencia de salida como en la calidad del haz emitido se ha conseguido en *láseres de disco*⁴ con $\approx 200 \mu\text{m}$ de espesor soldados a un refrigerador metálico con coeficiente de expansión térmica ajustado al cristal. Así se han alcanzado 10 kW de salida con buena calidad de haz y una eficiencia de conversión eléctrica a óptica del 30%.

3. *The Blue Laser Diode. The Complete Story*, S. Nakamura, S. Pearton, G. Farol, Springer, 2000.

4. "Thin disk laser. Power, scalability and beam quality", A. Giesen, *Laser Technik Journal*, n° 2, 42 (2005); www.laser-journal.de

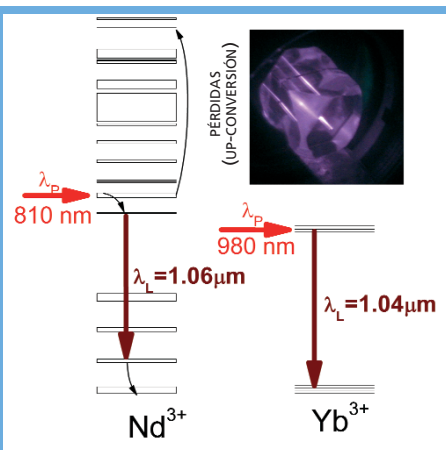


Figura 7.4. Esquema de niveles electrónicos del Nd^{3+} y del Yb^{3+} . La foto muestra la coloración blanca debida a la *up-conversion* de un cristal láser de $\text{Nd}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ bombeado en 810 nm.

Cortesía del proyecto DT-CRYS
<http://www.dt-crys.net/>.

La diferencia entre la energía del bombeo y de la emisión debe radiarse como calor. En Nd^{3+} es 8,5% de la energía de bombeo y en Yb^{3+} sólo el 2%.

Los láseres de estado sólido de potencia incorporan principalmente *monocristales* de óxidos y en algunos casos de fluoruros. Las matrices de estado sólido más típicas para los lantánidos son $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), ortovanadatos tetragonales de itrio YVO_4 o gadolinio GdVO_4 y $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ (KYW), este último caracterizado por un extraordinario comportamiento anisotrópico que da lugar a gran eficiencia de emisión láser en determinadas orientaciones cristalinas. En estos compuestos la tierra rara (Y) o el lantánido inerte (Gd) se sustituyen por el ión láser activo requerido (Nd, Yb, etc.). Los

vanadatos han reemplazado al YAG en los sistemas bombeados por diodos debido principalmente a que permiten aprovechar mejor la anchura espectral de la emisión de los diodos láser. El corindón, Al_2O_3 , se mantiene como la matriz básica de los metales de transición con propiedades láser ($\text{Cr}^{2+,3+,4+}$ y Ti^{3+}).

Los monocristales se caracterizan por la ordenación periódica de sus átomos en escalas macroscópicas. Su preparación requiere de métodos de crecimiento que parten de un germen al que se aportan átomos individuales que replican su estructura. Las figuras 7.5. y 7.6. muestran ejemplos de



Figura 7.5. Monocristales láser: izquierda, Er:YAG crecido por Czochralski (Cz); derecha, Composite Nd:YAG/YAG, crecido por Cz.

Cortesía de la empresa FEE,
<http://www.fee-io.de/home.htm>.

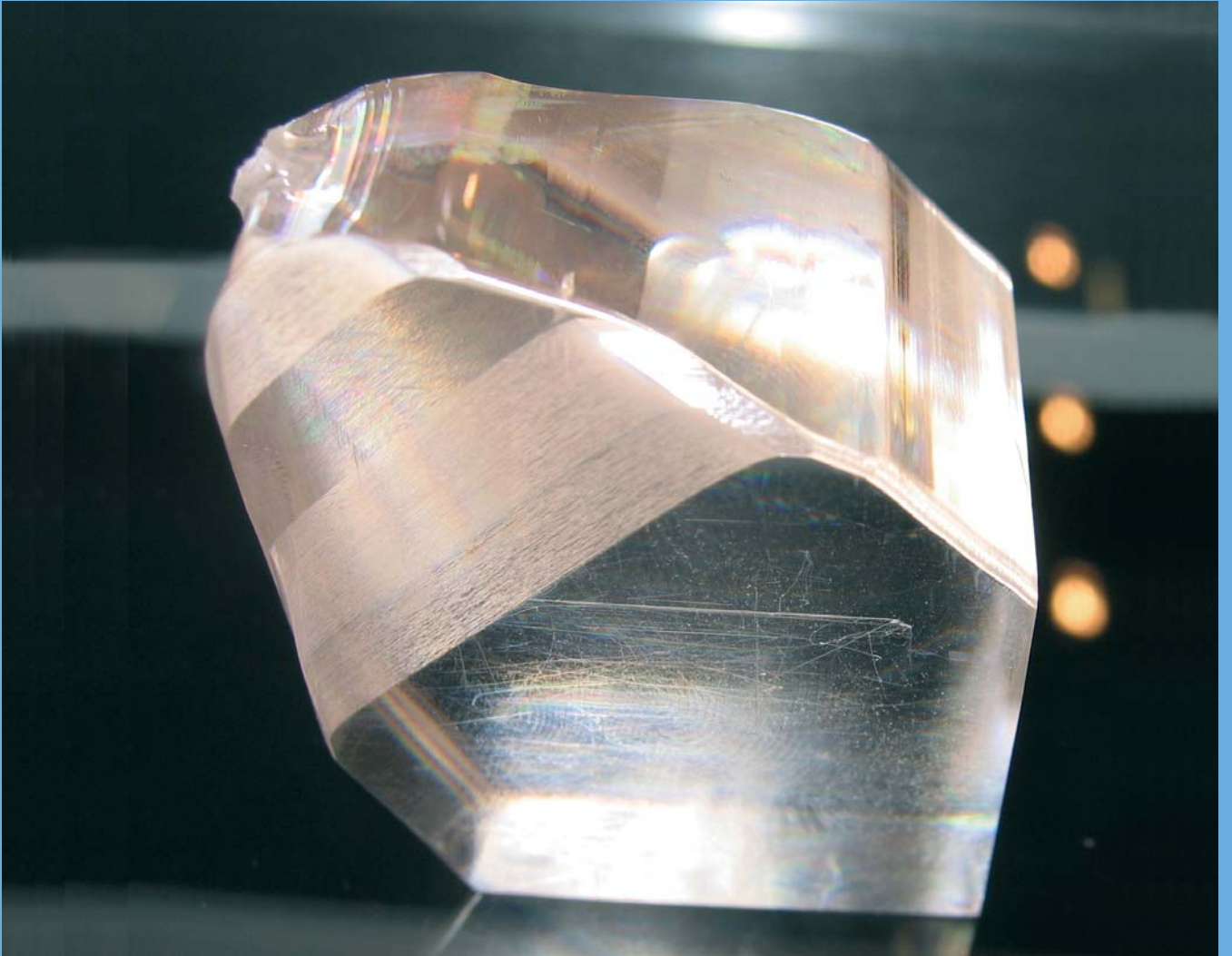


Figura 7.6. Cristal no lineal de KNbO_3 crecido por flujo.
Cortesía de la empresa FEE, <http://www.fee-io.de/home.htm>.]



Figura 7.7. Láser de Ti-zafiro basado en monocristales de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$.

cristales de interés láser. Los métodos de crecimiento más usuales son: a) Czochralski y Bridgman, que se basan en el fundido/resolidificación, y b) flujo, solución o hidrotermal, que se basan en la sobresaturación de disoluciones. El crecimiento cristalino es lento (<1 mm/h) y energéticamente costoso por lo que encarece de manera considerable el producto. Recientemente, partiendo de polvos nanométricos se han producido cerámicas transparentes de YAG tanto puras como dopadas con Nd, Yb o Er con propiedades físico-químicas y ópticas similares a los monocristales⁵. Esto podría disminuir el coste del elemento láser. No obstante, la aplicación generalizada de este procesado a otras matrices láser no cúbicas está limitada por el contraste de índice de refracción que da lugar a pérdidas ópticas y por la degradación de la respuesta no lineal del material.

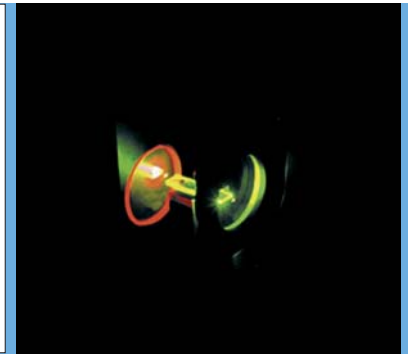
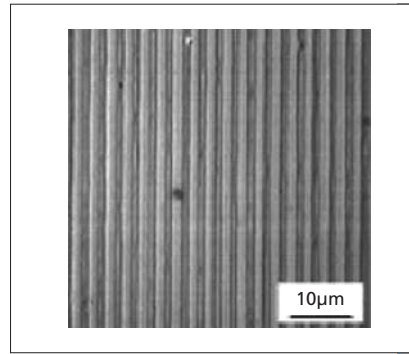
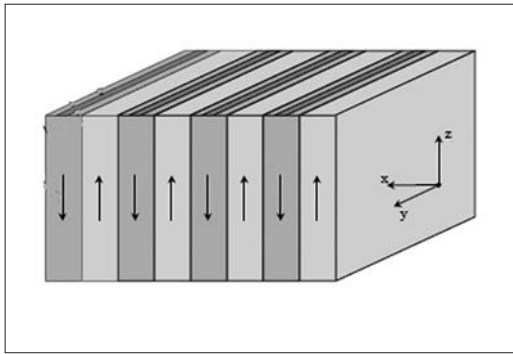
Aplicaciones láser de los materiales ópticos no lineales

El comportamiento óptico no lineal de los materiales permite manipular λ_L . Esto es, cuando la radiación

electromagnética (EM) es suficientemente intensa parte de la energía puede ser reemitida a otra λ_L . Estos procesos deben cumplir las condiciones de conservación de energía y momento de los fotones involucrados, lo que conduce a condiciones de *ajuste de fase*. Existen diversos tipos de comportamiento no lineal de los materiales, aquí citaremos sólo dos de las aplicaciones láser más relevantes: la generación de segundo armónico y la oscilación paramétrica.

La generación de segundo armónico permite disminuir λ_L a la mitad, y de este modo convertir los láseres de Nd con emisión en 1.064 μm a láseres verdes (532 nm) o láseres ultravioletas (266 nm). Para que el efecto sea eficiente, la onda fundamental y su armónico deben viajar dentro del cristal a la misma velocidad, pero debido a la dispersión del medio (relación entre la frecuencia y la velocidad de propagación) esto no es posible en materiales isotrópos. Para superar esta limitación se utilizan cristales birrefringentes (con varios índices de refracción) como dobladores de frecuencia, de modo que el corte del cristal permita la propagación en fase de dos ondas con diferente

5. "Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers", A. Ikesue and Yan Lin Aung, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 89 [6], pp. 1936-1944 (2006).



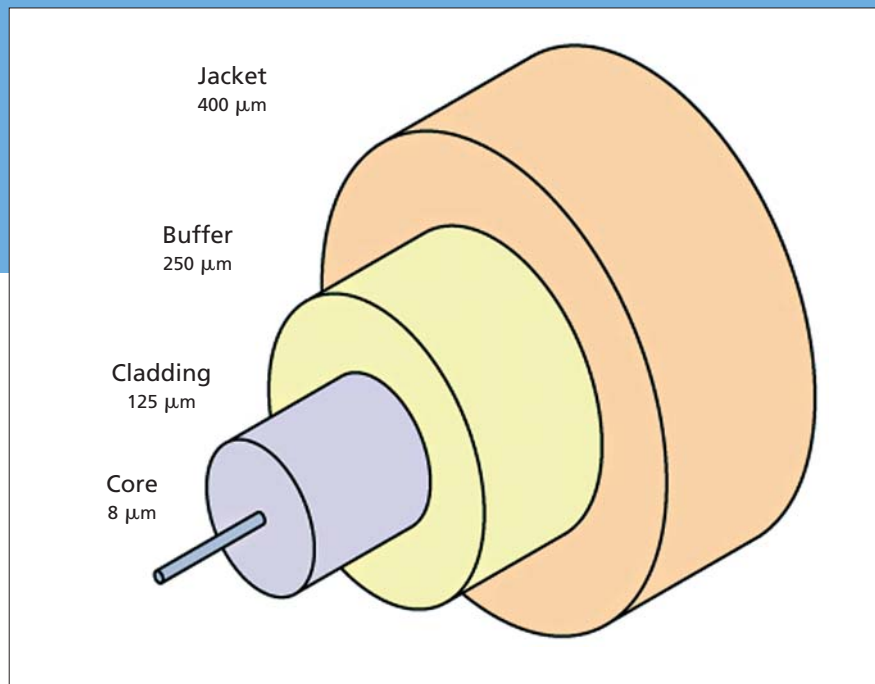
polarización (λ_L y $\lambda_L/2$). La oscilación paramétrica permite sintonizabilidad en grandes rangos espectrales (>100 nm) mediante la descomposición de una onda de bombeo (b) en dos ondas denominadas señal (s) e inactiva o *idler* (i) de manera que $\nu_b = \nu_s + \nu_i$ ($\nu \propto \lambda^{-1}$). La energía fluye de la onda de bombeo a la señal y la onda inactiva o *idler* se utiliza para sintonizar ν_s . Este fenómeno ocurre en el interior de un cristal no lineal con la orientación adecuada.

Los primeros materiales ópticos no lineales utilizados con profusión en sistemas láser fueron cristales de la familia del KH_2PO_4 (KDP) a pesar de ser ligeramente higroscópicos. Su umbral de daño óptico es ≈ 0.5 GW/cm^2 . Nuevas familias de cristales ambientalmente inertes han sustituido sucesivamente al KDP presentando mayores coeficientes no lineales y mayor resistencia al daño

óptico. El KTiOPO_4 (KTP) ha sido utilizado profusamente para el doblado de láseres de Nd y el KNbO_3 para doblado de láseres de GaAs. Posteriormente se han desarrollado diversos boratos que se caracterizan por su alta transparencia en el ultravioleta, ≈ 180 nm. Los más utilizados en la actualidad son $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) y el LiB_3O_5 (LBO). El umbral de daño óptico ha alcanzado valores de 25 GW/cm^2 para pulsos de 1 ns a 1064 nm. Esto ha permitido focalizar el haz láser a densidades de potencias sin precedentes y obtener grandes eficiencias de conversión entre la onda de bombeo y la onda no lineal. Los óxidos anteriores poseen una transparencia limitada en la región infrarroja, para aplicaciones en $\lambda \geq 5$ μm se utilizan calcopiritas monocristalinas tipo AgGaSe_2 o ZnGeP_2 , con transparencia hasta 25 μm .

Figura 7.8. Izquierda, esquema de una estructura de dominios ferroeléctricos periódicos. Centro, estructura de dominios en LN revelada por ataque químico. Derecha, conversión no lineal en PPLN, obsérvese que el bombeo rojo a la izquierda se convierte en emisión verde a la derecha y retrodispersada.

Figura 7.9. Izquierda, esquema de una fibra óptica. Centro, fibra óptica dopada con erbio. Derecha, reflectividad selectiva de un filtro Bragg en fibra óptica.



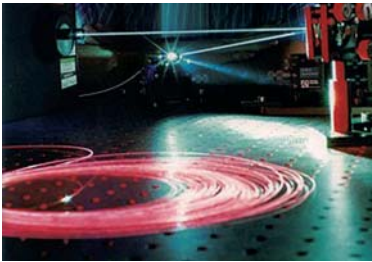
Las condiciones de ajuste de fase entre la onda de bombeo y la onda no lineal limitan el uso de los cristales birrefringentes a rangos específicos de longitud de onda y temperatura e implican un control preciso de las direcciones de corte de los cristales. Estas condiciones se relajan en medios donde el signo de la no linealidad cambia periódicamente. Esto se ha conseguido de manera particularmente eficiente en cristales ferroeléctricos de

niobato de litio (LiNbO_3 , LN) y KTP controlando el sentido de la polarización espontánea de sus dominios, dando lugar a los denominados PPLN y PPKTP⁶. La figura 7.8. muestra estas estructuras.

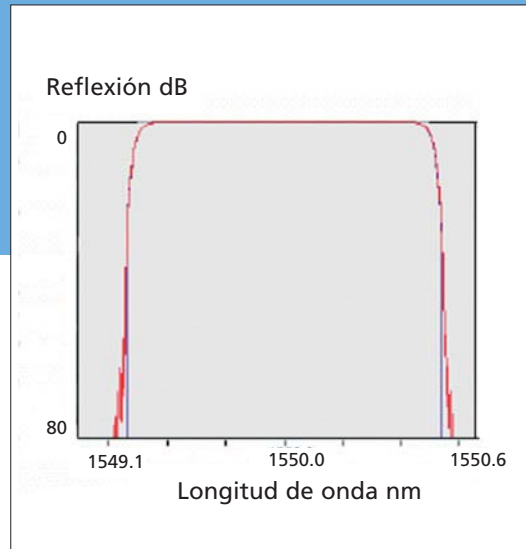
Láseres en fibra óptica y guías de onda

Para mejorar la densidad de potencia el haz de bombeo se focaliza sobre el

6. "Ferroelectric domain engineering for quasi-phase matched nonlinear optical devices", G. Rosenman, A. Skliar and A. Arie. *Ferroelectrics Review*, vol. 1, pp. 263-326 (1999).



medio láser. Cuanto más pequeña es la sección transversal del haz focalizado más corta es la distancia en que éste puede mantenerse focalizado y, por tanto, menor el espesor de medio activo utilizado. Esto se resuelve de manera natural en medios que confinan la luz: guías de onda y fibras ópticas. En ambos casos la luz viaja por una región de alto índice de refracción respecto al medio circundante. Las guías de onda son planares y en la actualidad las tecnologías más difundidas son la difusión de Ti en niobato de litio y las epitaxias sobre GaAs. Las fibras ópticas poseen simetría cilíndrica y se fabrican mayoritariamente en óxido de silicio amorfo ultrapuro.



El centro de la fibra o *core* posee mayor índice de refracción que el entorno o *cladding*, figura 7.9. Tanto en guías como en fibras las regiones de alto índice de refracción pueden doparse con iones similares a los descritos para los láseres de estado sólido y conseguir emisión estimulada. Los sistemas de comunicaciones de larga distancia actuales incorporan fibras ópticas dopadas con erbio como amplificadores de señal, figura 7.9., que son similares a los láseres en fibra a excepción de que no utilizan cavidad óptica. La fabricación de cavidades ópticas en fibras se consigue dopando el *core* de la fibra con Ge y grabando con luz ultravioleta filtros Bragg altamente

reflectores a las λ_L diseñadas, figura 7.9. En la actualidad los láseres de fibra óptica han escalado en potencia con el valor añadido de la flexibilidad mecánica de la fibra.

Materiales para pulsos láser ultracortos

La generación de pulsos láser permite estudiar la dinámica de procesos físicos y químicos. La duración de los pulsos láser se ha acortado a ≈ 10 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). La disponibilidad de estos láseres permitió en la década pasada el comienzo del estudio de la dinámica de las reacciones químicas y abrir la posibilidad de influir en su

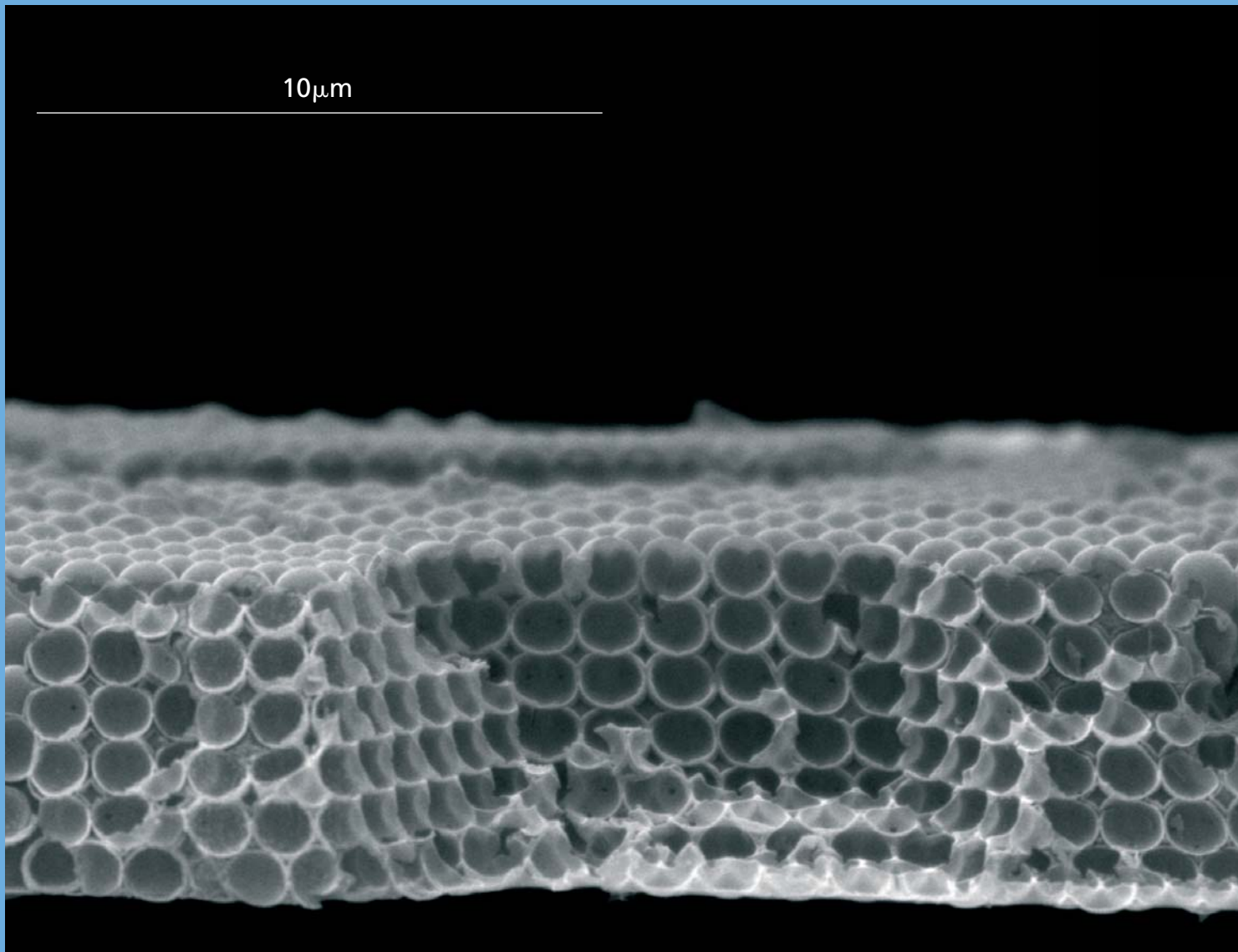
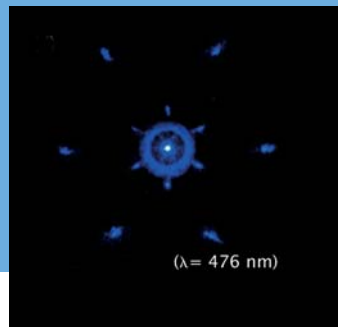
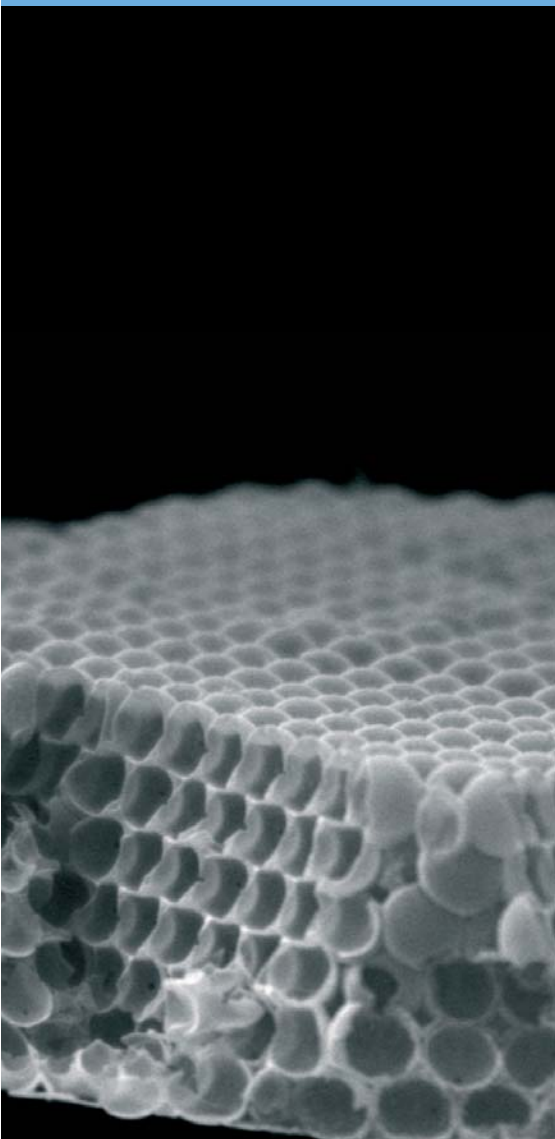


Figura 7.10. Izda. Ópalo inverso de Si fabricado por CVD. Esferas de 1 μm . *Nature*, vol. 405, pp. 437-440, 2000. Dcha. Difracción láser en un cristal fotónico. *Phys. Rev B* 71, 195112, 2005. Cortesía de A. Blanco, C. López y colaboradores (ICMM-CSIC).



desarrollo, un nuevo campo científico denominado *Femtoquímica* iniciado por A. H. Zewail y reconocido en 1999 con el premio Nobel. Los medios láser pulsados deben poseer grandes anchos de banda. Para ello se utilizan iones con un fuerte acoplamiento vibracional al medio (metales de transición como el Cr^{3+}) o medios desordenados (líquidos o sólidos). La sintonizabilidad es un pre-requisito para desarrollar láseres de fs, pero la duración del pulso está determinada por el ancho espectral de los modos longitudinales de la cavidad capaces de oscilar en fase, lo que se consigue con absorbentes saturables (materiales cuya reflectividad es función de la intensidad de luz incidente).

Los láseres de colorantes (líquidos) y los láseres de estado sólido en vidrios (incluidas las fibras ópticas)

son materiales espectralmente ensanchados a través del desorden. Recientemente se han desarrollado cristales con desorden atómico local que permiten el ensanchamiento de las bandas ópticas en matrices con mejores propiedades termo-ópticas. El Tm^{3+} y el Yb^{3+} poseen cierto acoplamiento vibracional, pueden incorporarse en estos cristales desordenados y bombearse eficientemente con diodos láser, por ello están recibiendo una atención particularmente intensa en relación al desarrollo de láseres de fs ⁷. En la actualidad los láseres comerciales sintonizables y de fs se basan en Ti-zafiro que es bombeado por láseres doblados de Nd:YAG, a su vez bombeados por diodos. En 2004 se introdujo en el mercado un nuevo sistema láser de fs basado en Yb:KGdW directamente bombeado

7. "Diode-pumped ultra-short-pulse solid state lasers", E. Sorokin, I. T. Sorokina y E. Wintner, *Applied Physics B*, vol. 72, p. 3 (2001).



Figura 7.11. Respuesta óptica no lineal de la estructura de la figura 7.12.

Cortesía del grupo FICMA.

<http://www.quimica.urv.es/%7Ew3fa/>.

Universidad Rovira i Virgili. Tarragona.

por diodos y el Cr^{3+} :LISAF se perfila ya como una nueva alternativa comercial. Esta dinámica revela que los materiales son la base de la innovación de estos sistemas en el camino al desarrollo de láseres de attosegundos ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$).

Materiales para los futuros láseres

Resulta aventurado predecir el futuro de los láseres en los próximos cincuenta años, pero es seguro que su evolución será al menos tan activa como en los cincuenta anteriores y también es seguro que esta evolución irá acompañada de la innovación en los materiales.

A corto plazo los láseres disminuirán en tamaño y aumentarán en potencia y calidad de haz, incorporándose masivamente en

aviación, automoción y probablemente en satélites. La miniaturización puede basarse en originales propuestas como la de láseres sin cavidad externa⁸. Los láseres de diodo semiconductor verde-azul-violeta probablemente alcancen una robustez similar a los ya desarrollados en el rojo e infrarrojo. La óptica integrada evolucionará en paralelo a la posible evolución de la microelectrónica desde el Si hacia el GaAs como sustrato, alternativamente, su desarrollo podría basarse en nuevos avances de la *fotónica del silicio* asentada sobre los láseres por acoplamiento Raman⁹ u otros efectos no lineales. Otra revolución probable vendrá de la mano de la fotónica en medios orgánicos. Los primeros pasos ya se han dado con el desarrollo de diodos orgánicos electroluminiscentes, OLEDs, su evolución hacia medios

8. "The smallest random laser", D. Wiersma, *Nature*, vol. 406, pp. 132-133 (2000).

9. "A continuous-wave Raman silicon laser", H. Rong, R. Jones, A. Liu, O. Cohen, D. Hak, A. Fang and M. Paniccia, *Nature*, vol. 433, pp. 725-728 (2005).

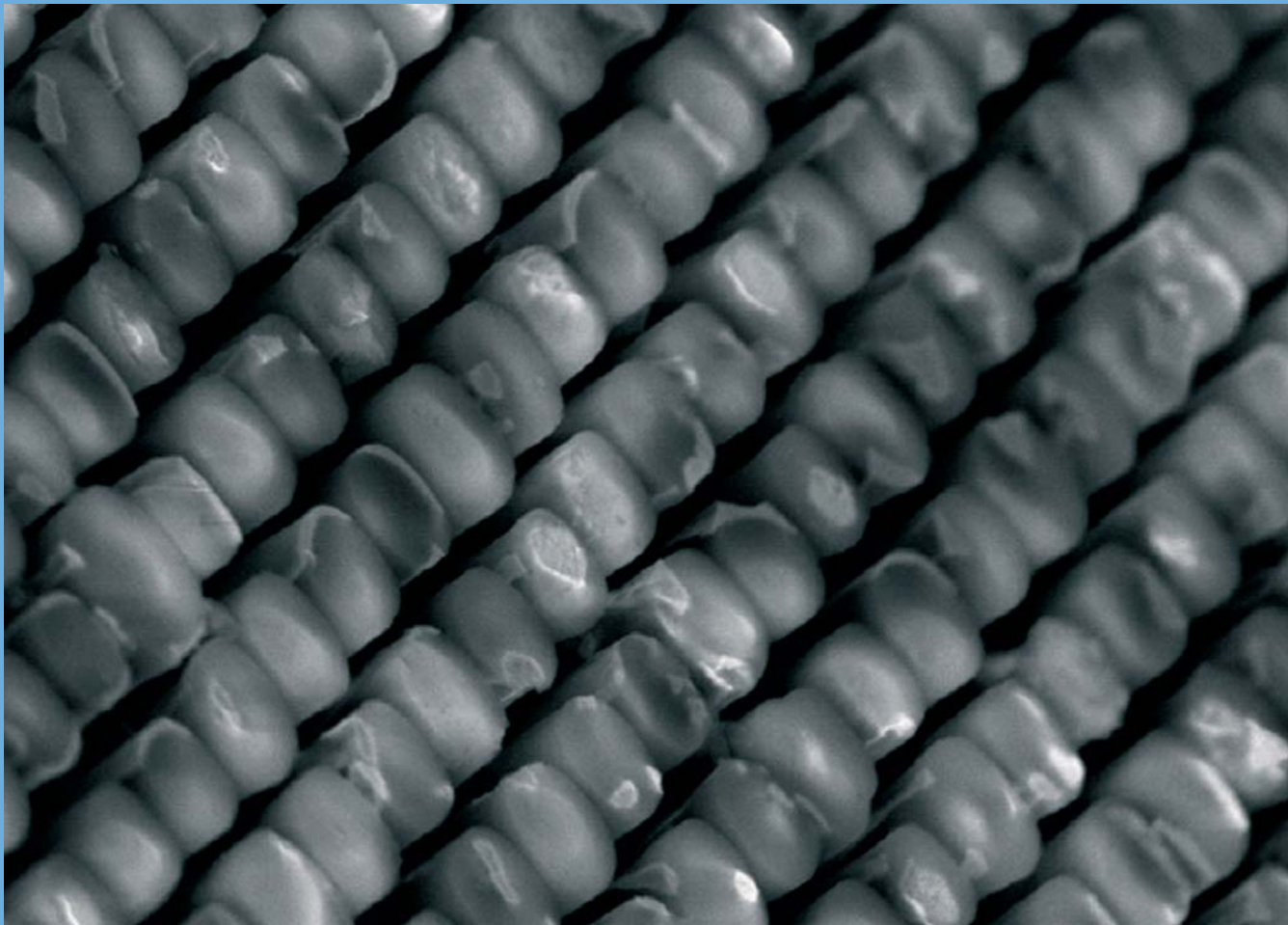


Figura 7.12. Cristal fotónico bidimensional de KTP. El tamaño de las columnas es $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Cortesía del grupo FICMA, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona. <http://www.quimica.urv.es%7Ew3fa/>

láser debe enfrentar la estabilidad térmica de los compuestos.

La interacción de ondas EM y objetos de tamaño *nanométrico* o *nanofotónica* permite controlar de manera difractiva la propagación de la luz. Las figuras 7.10. y 7.11. muestran dos ejemplos sobresalientes de materiales fotónicos con aplicaciones potenciales en sistemas láser:

- a) La infiltración de ópalo artificiales permite la preparación de estructuras fotónicas virtualmente de cualquier material.
- b) Recientemente utilizando macroplantillas de Si se han preparado cristales fotónicos de KTP no lineal. El tamaño de los motivos de estos nuevos materiales es $\approx 1 \mu\text{m}$, el reto para los próximos años es la reducción de sus dimensiones al rango nanométrico.

Ahora bien, el cambio más radical puede venir de la mano de los denominados *metamateriales*, esto es, materiales formados por una distribución periódica de pequeños elementos con un diseño específico de

sus propiedades dieléctricas y magnéticas para conseguir nuevas propiedades de interacción con las ondas EM. Cuando la periodicidad de la disposición de los elementos es mucho menor que la longitud de la onda EM, ésta interacciona con el metamaterial como si fuera un medio continuo. Los materiales *zurdos* (o de *índice de refracción negativo*) son metamateriales constituidos por un medio con permitividad eléctrica y permeabilidad magnética ambas negativas. Con el diseño adecuado, estos materiales producirían espejos donde la onda reflejada no sufre cambio de fase y sistemas láser donde la propagación del haz sea radicalmente distinta a la que ahora conocemos. Estos conceptos que se han desarrollado primero con radiofrecuencias ($\lambda \approx \text{m}$) y microondas ($\lambda \approx \text{cm}$ - mm) por la facilidad de implementar unidades elementales micrométricas se aplican ahora al rango óptico ($\lambda = 200\text{-}2500 \text{ nm}$) donde se requiere la construcción de elementos que permitan periodos $< 100 \text{ nm}^{10}$.

10. "Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies", A. N. Grigorenko, A. K. Geim, H.F. Gleeson, Y. Zhang, A.A. Firsov, I. Y. Khrushchev, J. Petrovic. Nature vol 438, pp. 335-338 (2005).

JOSÉ L. G. FIERRO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. ICP-CSIC

8. Energía y ambiente

Introducción

La energía es el motor de la sociedad. Sin ella el transporte, la producción de alimentos, la industria, la electricidad y cualquier actividad, en general, apenas podrían desarrollarse. Todas estas actividades necesitan cantidades ingentes, y crecientes en su mayoría, de energía debido al incremento del potencial económico de los países desarrollados y también de aquellos en vías de desarrollo. A ello se debe añadir el hecho de que el consumo energético se satisface básicamente mediante fuentes de origen fósil, por tanto, no renovables, tales como petróleo carbón y gas natural. En la actualidad solamente se cubre con energías renovables (solar, eólica, geotérmica, biomasa, mareas) un nicho que no llega a superar 9% del

total. Mientras el crecimiento económico prosigue, resulta imprescindible definir un esquema racional del uso de las fuentes energéticas y la protección del ambiente a lo largo de las etapas de consumo o de transformación tanto de los precursores fósiles como de los renovables.

Se ha puesto de manifiesto que la industria de la energía desempeña un papel esencial en las economías de las naciones y su importancia es crítica en el desarrollo socio-económico y en la mejora de los estándares de vida de sus ciudadanos. En un entorno económico en expansión, la industria de la energía se enfrenta a la presión del desarrollo económico y también a la protección ambiental. Este último aspecto está muy marcado en países en vías de desarrollo, como China

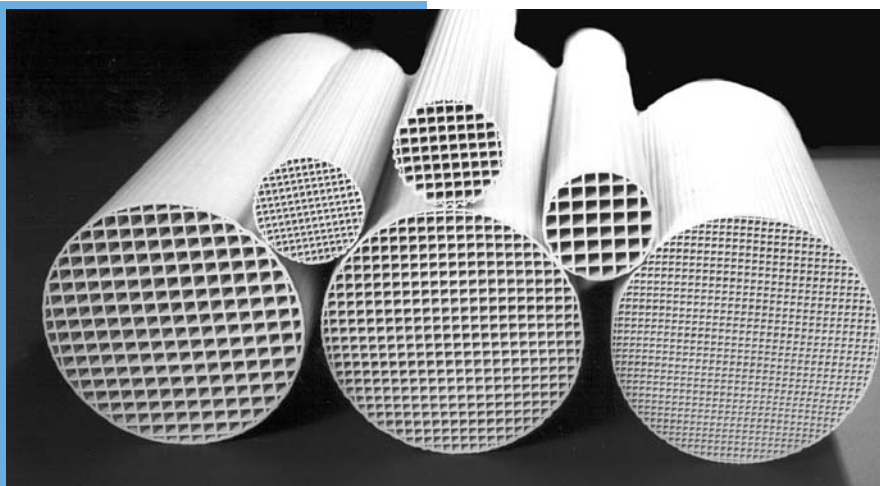


Figura 8.1. Convertidores catalíticos empleados en la reducción de las emisiones contaminantes de los motores de los automóviles.

e India, en los que existe un desequilibrio entre el consumo y el suministro de energía, y además su sistema energético está basado en el uso del carbón, cuyo consumo representa más del 56% del consumo energético total. Como consecuencia del uso indiscriminado del carbón se emiten a la atmósfera cantidades ingentes de gases de efecto invernadero (GHGs).

La dependencia de las fuentes de origen fósil es enorme y es posible que siga incrementando en el futuro. Simultáneamente las emisiones contaminantes producidas en los procesos de combustión de los precursores de origen fósil, que constituyen la fuente energética principal y son el soporte de nuestras economías, contribuyen al cambio

climático y afectan la calidad del aire y de las aguas. En la actualidad, alrededor del 31% del consumo energético mundial se origina en el transporte, si bien este porcentaje aumenta hasta cerca de 39% en España. Esta realidad puede verse alterada de manera significativa en el próximo futuro con la entrada en escenario de países con un fuerte consumo energético como China e India.

Combustibles fósiles

En la actualidad, aproximadamente el 90% de la energía primaria proviene de los combustibles de origen fósil, que incluyen carbón, petróleo y gas natural. Pero las reservas probadas de estos combustibles son limitadas. El carbón se ha utilizado tradicionalmente como fuente primaria de energía fósil. La tecnología de combustión mejoró notablemente a lo largo de las dos últimas décadas lo que ha proporcionado un aumento de la eficiencia térmica y una reducción de las emisiones contaminantes. Ambos factores son consistentes con los objetivos de emisiones de CO₂ de la Convención de Cambio Climático de las Naciones Unidas y del Protocolo de Kioto y puede proporcionar beneficios importantes para prevenir

el cambio climático. El despliegue de estas tecnologías facilitará la continuación del uso del carbón en el esquema energético global. Los avances tecnológicos en la combustión van íntimamente ligados a la necesidad de capturar y secuestrar el CO_2 producido. El Departamento de Energía (DOE) de USA, Japón y la UE han puesto en marcha programas para desarrollar nuevas tecnologías de captura, almacenamiento y transformación de gases GHGs. Entre los objetivos que se han marcado está la reducción el coste del secuestro de CO_2 a niveles próximos a 8 euros/Tm CO_2 para 2015 lo que equivale aproximadamente a 0,8 euros/kWh de electricidad.

El carbón continuará desempeñando un papel importante de los esquemas energéticos posiblemente con un mayor énfasis como aporte de energía bajo condiciones de desarrollo sostenible. La Comisión Internacional de la Energía (WEA) señaló recientemente como reto prioritario proporcionar un mayor acceso a combustibles limpios asequibles y electricidad a un tercio de la población mundial aún dependiente de combustibles tradicionales con serias consecuencias para la salud. La tecnología de combustión limpia de carbón puede ayudar a satisfacer las necesidades de energía con un coste ambiental muy reducido.



El petróleo y el gas natural resultan más atractivos que el carbón, pero las reservas probadas son más escasas. Particularmente, las reservas de petróleo tienen calidad inferior con lo que su procesamiento para producir destilados medios para uso en automoción (gasolina, diesel, queroseno) resulta más complejo y costoso. Las tecnologías de refinado han progresado de forma extraordinaria a lo largo de la última

Figura 8.2. Los gases de escape son una de las principales causas de contaminación atmosférica.

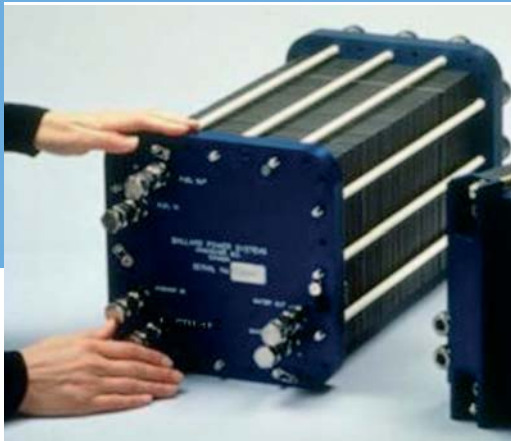


Figura 8.3. Celda de combustible polimérica provista de una membrana de Nafion y electrocatalizadores de partículas nanométricas de platino depositados sobre un material de carbono.

década con el objetivo de suministrar combustibles para el transporte cada vez menos contaminantes. Los niveles de azufre se han reducido hasta las 50 ppm, y se han reducido los hidrocarburos aromáticos considerablemente con el objetivo de disminuir la formación de partículas sólidas (aerosoles) durante la combustión, y especialmente en la fracción diesel. Análogamente, el gas natural ha incrementado su uso como consecuencia de la menor cantidad de emisiones de CO_2 que produce en el proceso de combustión. Su aplicación en el sector de la energía queda restringida en una buena medida en aplicaciones estacionarias de generación de energía eléctrica, industria y uso doméstico. Solamente una fracción muy pequeña se utiliza en el transporte. El mercado del gas natural ha crecido de forma muy marcada durante los últimos años como consecuencia de la implantación de la tecnología del ciclo combinado (IGCC). En las plantas IGCC alimentadas con gas natural se

produce electricidad en una turbina pero, además, el calor de los gases de salida se recupera para producir vapor y generar electricidad adicional. Esta peculiaridad hace que las plantas IGCC alcancen eficiencias energéticas de 55-60%. La eficiencia elevada, unida a la emisión de una menor cantidad de CO_2 por unidad de energía eléctrica producida, hace del gas natural el pilar más sólido de las estructuras energéticas actuales.

Evolución a corto-medio plazo

Las alternativas tecnológicas ofrecen soluciones prometedoras, aun cuando todavía no lleguen a ser económicamente satisfactorias. La conservación de la energía es también una parte lógica de la solución, pero disponiendo de los métodos más severos de conservación no se eliminará la necesidad del recurso energético. La necesidad de alternativas energéticas al petróleo

a medio y especialmente a largo plazo no admite duda. Uno de los objetivos a corto plazo es reducir las emisiones contaminantes, y particularmente el CO_2 , en todos los procesos de utilización de las energías de origen fósil. Además de las tecnologías limpias de producción y uso de la energía, se empieza a contemplar la inclusión de bio-combustibles en el sector de la automoción. Tanto el biodiesel, resultante de la trans-esterificación de aceites vegetales con metanol, como el etanol, resultante de procesos de fermentación de biomasa, cubren todavía un nicho pequeño del consumo total de combustibles líquidos. El objetivo de la UE es alcanzar en 2020 un 20% del consumo energético de combustibles alternativos, de los cuales un 5% procederán del hidrógeno y el resto del los biocombustibles.

Otra opción, actualmente en las fases de desarrollo e implantación, es la tecnología de gas a líquidos (GTL). Otra incluso más interesante es la biomasa a líquidos



(BTL). La tecnología GTL se considera como alternativa útil en las próximas décadas ya que permitirá fabricar cantidades masivas de hidrocarburos limpios para el transporte a partir de unas reservas de gas natural mucho más abundantes que las de petróleo. Por tratarse de combustibles sin heteroátomos en sus estructuras moleculares, y por la ausencia de compuestos aromáticos en su composición, los hidrocarburos sintéticos GTL tienen una repercusión ambiental de gran calado, pero sin olvidar que el centro de esta tecnología sigue residiendo en el ciclo del carbono. Esta limitación queda obviada cuando se utiliza la tecnología BTL, todavía no implantada a escala industrial. Se reseña el hecho de que conceptualmente la tecnología BTL no difiere de la tecnología GTL,

Figura 8.4. Autobús equipado con celdas de combustible poliméricas. En este tipo de aplicaciones se sustituye el motor térmico por una celda de combustible que utiliza hidrógeno gaseoso como energía química primaria para producir electricidad.



Figura 8.5. Paneles fotovoltaicos de silicio empleados en la producción de electricidad a partir de energía solar.

aunque la primera puede considerarse fuera del ciclo del carbono puesto que las emisiones netas de CO_2 en los procesos de producción y ulterior combustión son prácticamente nulas. Por esta razón, se considera que la tecnología BTL va a tener un fuerte impacto en el sector de la energía, al mismo tiempo que resulta benigna para el ambiente.

El creciente protagonismo que los biocombustibles y los combustibles sintéticos limpios, así como los sistemas híbridos, va a marcar un periodo transitorio que se extenderá en las próximas décadas hasta llegar a la auténtica revolución a largo plazo, que se construirá en torno al hidrógeno y a las pilas de combustible. La clave de estas

tecnologías reside, sin duda, en el desarrollo nuevos nanomateriales con altas prestaciones en los procesos de separación y purificación (membranas poliméricas, membranas cerámicas, materiales compuestos) y en los procesos reactivos (catalizadores nanoestructurados, polímeros conductores, electrocatalizadores) implicados en tales tecnologías.

Opciones de futuro

Energías renovables

Existe un amplio espectro de fuentes de energía renovable que aparentemente parecen inagotables. Éstas incluyen la energía directa que llega del Sol, la energía contenida en la biomasa y la energía de la materia en movimiento como el viento, las olas, las mareas, las corrientes marinas y el flujo de calor en la corteza terrestre. La magnitud de estas energías es extraordinaria, tal como se deduce de la unidad empleada en su medida —Terawatío/año/año— (1 Twa/a = 10^{12} Wa/a), por lo que un aprovechamiento, aún mínimo, podría satisfacer una buena parte del consumo energético global. No obstante nuestra capacidad de utilización de estas energías depende de la densidad de energía de cada una de las varias fuentes, su localización y la extensión con la que puede



explotarse económicamente y sin alterar el clima y el entorno ecológico. Si se tienen en cuenta estos factores, el potencial técnico de las energías renovables (sin incluir la energía solar térmica) es de 15 Twa/a. Entre ellas, la biomasa no sólo es importante por contribuir decisivamente a este potencial con 6 Twa/a sino que tiene la particularidad de renovarse mediante la fijación de carbono realizada por las plantas.

Biomasa. Durante el crecimiento de las plantas, los cloroplastos convierten el agua y el CO_2 en carbohidratos mediante la fotosíntesis en presencia de luz solar. Esta materia orgánica sintética realizada por las plantas se denomina biomasa. La biomasa contiene una cantidad extraordinaria

Figura 8.6a. y 8.6b. Las energías renovables, tales como la solar y la eólica, pueden convertirse en una energía química (H_2) mediante procesos térmicos, fotoquímicos y electrolíticos.

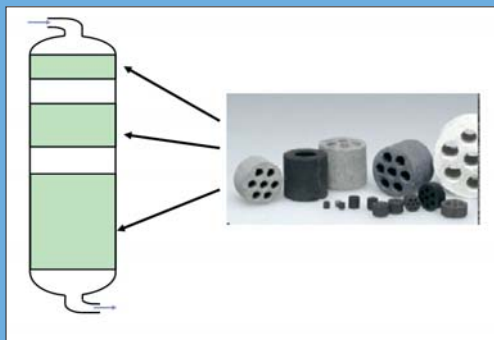


Figura 8.7. La contaminación atmosférica producida por la combustión de los combustibles líquidos derivados del petróleo se reduce notablemente mediante eliminación de los compuestos de azufre, nitrógeno y metales mediante el uso de catalizadores específicos.

de energía acumulada en los enlaces C-H, C-C y C-C que forma el esqueleto de estas estructuras orgánicas y que puede liberarse como energía térmica en procesos de combustión, o incluso utilizarse como una materia prima de fabricación de otros productos químicos mediante procesos químicos perfectamente establecidos. Si bien la opción de aprovechar la energía térmica de la biomasa se conoce desde que aparece el fuego en nuestra civilización, el concepto de producción de compuestos químicos a partir de la biomasa, a escala industrial, data de la última década. En la actualidad se ha acuñado el término de bio-refinería para describir una planta química que fabrica prácticamente los mismos productos químicos, y combustibles para el transporte, que se obtienen del petróleo pero que utiliza como materia prima la biomasa. Los procesos principales con los que puede liberarse la energía almacenada en la biomasa incluyen la combustión directa, pirólisis, gasificación, hidrogasificación, liquefacción, digestión anaerobia, fermentación alcohólica y transesterificación. Cada una de estas tecnologías tiene sus propias ventajas que dependen de la fuente de biomasa utilizada y del tipo de energía deseada. El uso de la biomasa tiene el potencial de reducir las emisiones GHGs ya que genera en

los procesos de transformación (combustión) aproximadamente la misma cantidad de CO_2 que los combustibles fósiles pero inmediatamente las plantas, en su nuevo ciclo de crecimiento retiran esa cantidad de CO_2 de la atmósfera. Así, las emisiones netas de CO_2 son prácticamente nulas cuando se utilizan para producir energía.

Energía solar. El calor y la energía que proceden del Sol pueden aprovecharse mediante tecnologías relativamente bien conocidas. La forma más simple, explorada al comienzo de la década de los ochenta, consistió en la concentración del calor de los rayos solares mediante espejos y en reflejar la radiación sobre un punto. Esta energía térmica concentrada se utiliza para generar vapor de agua que acciona una turbina y produce electricidad. Las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería (PSA) hacen uso de este concepto pero han incorporado nuevos principios ópticos y soluciones ingenieriles que permiten construir concentradores más eficientes y económicos. El desarrollo de materiales cerámicos que soporten altas temperaturas es un requerimiento imprescindible en el desarrollo de esta tecnología.

Otra aproximación, que está teniendo gran impacto en el aprovechamiento de la energía solar,

es mediante dispositivos fotovoltaicos. La razón principal radica no en la cantidad de energía producida sino en el hecho de que las celdas fotovoltaicas son silenciosas, no contaminantes y generan electricidad en aquellas áreas donde no existe otra forma de generar electricidad. Debido a su flexibilidad, los paneles fotovoltaicos pueden ofrecer oportunidades únicas para salud, educación, comunicación, agricultura, alumbrado y suministro de agua en áreas rurales. El diseño, la construcción y el manejo de edificios eficientes en energía con bajo impacto ambiental es un reto de gran actualidad. Si en la década pasada los tejados y paredes de los edificios se transformaron mediante incorporación de nuevos materiales aislantes, cristales especiales y sistemas de calentamiento de agua, en la actualidad los arquitectos han introducido el concepto de edificio completo. En esta aproximación, las soluciones están integradas desde el comienzo del diseño en el que cualquier alternativa resulta decisiva.

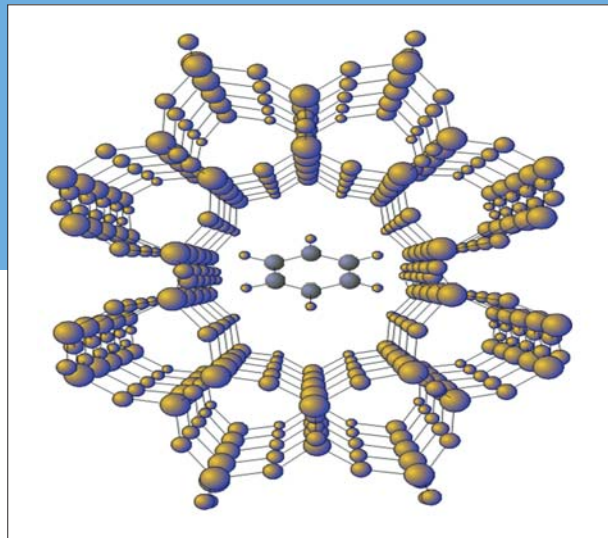


Figura 8.8. La calidad de los combustibles se mejora sustancialmente mediante reacciones de hidrogenación, isomerización y desaromatización sobre catalizadores que contienen partículas de metales nobles altamente dispersas en una matriz porosa.

Aún considerando este progreso, el coste de los sistemas fotovoltaicos sigue siendo elevado, su rendimiento no supera el 16% y la aplicación está sujeta a la intermitencia de la radiación solar. A pesar de estas barreras, el progreso de la industria fotovoltaica continúa con perspectivas razonables al mismo tiempo que se espera una reducción de los costes de producción.

La eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas puede igualmente realizarse mediante energía solar y materiales catalíticos apropiados. Particularmente, en esta área se requiere el desarrollo de materiales semiconductores que sean más eficientes y estables que los convencionales de dióxido de titanio.

Energía eólica. En la actualidad la energía eólica se convierte mediante turbinas en energía eléctrica. La energía eólica, así como la hidroeléctrica, generan energía de alta calidad y su producto puede ser bien electricidad o almacenamiento como energía mecánica. Las turbinas de viento pueden utilizarse para aplicaciones en el mismo sitio del emplazamiento, pero pueden conectarse igualmente a la red de distribución de electricidad o combinarse con sistemas fotovoltaicos. Al igual que se ha señalado anteriormente la intermitencia del viento es una limitación importante de esta alternativa. Cabe señalar el hecho de que tres países de la UE (Alemania, España y Dinamarca) son



los que tienen el mayor porcentaje de potencia eólica instalada.

Energía geotérmica. La energía geotérmica se refiere tanto a las fuentes de vapor y agua caliente situadas en la proximidad de la superficie terrestre, como al calor que se genera en capas más profundas de la corteza terrestre. La disponibilidad de agua geotérmica o vapor, como en Islandia, permite obtener electricidad con una cierta eficiencia, aunque bastante inferior a la alcanzada con combustibles fósiles. También puede recuperarse como calor para uso doméstico o industrial en áreas próximas al lugar de producción. La forma más usual de recuperar la energía geotérmica es en aquellas localizaciones donde la temperatura del agua alcanza más de 180°C. El agua caliente fluye hasta la superficie,

impulsada por la presión, donde se evapora formando surtidores. El vapor se utiliza para accionar una turbina y generar electricidad. Este concepto se ha utilizado en Islandia para producir más de un 40% de la electricidad (y también calor) del total de su consumo energético.

Hidrógeno y celdas de combustible

Desde el punto del uso de los precursores energéticos, los desarrollos tecnológicos han progresado desde los portadores pesados y difíciles de manejar, como el carbón, hacia los más ligeros como el petróleo y el gas natural. La utilización primaria del petróleo en el campo de la energía sigue siendo la combustión para generación de energía térmica, y preferentemente en los motores de combustión interna. Para tener una

idea de la magnitud del problema basta examinar el crecimiento experimentado por el parque automovilístico mundial. Así, mientras la población humana se ha duplicado desde 1950, el número de automóviles se ha multiplicado por siete. En los países más desarrollados la velocidad de crecimiento del parque automovilístico se espera que se estabilice alrededor de 1% por año, aunque la distancia promedio a recorrer aumenta con mayor velocidad (en USA puede alcanzar un 4% por año). A ello se debe añadir el crecimiento explosivo que está experimentando el tráfico rodado en algunos países. Para el año 2010 en China este crecimiento se estima que aumente noventa veces con respecto al de 1990, mientras que en la India el crecimiento estimado en el mismo período es de 35 veces. Como promedio, el parque de automóviles se duplicará en los próximos veinte años.

La cuestión inmediata que se plantea es cómo se pueden mitigar los efectos contaminantes resultantes del incremento progresivo del tráfico rodado. Las emisiones en los gases de escape de los motores, tales como hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x) son las responsables de problemas de contaminación localizados. En los últimos años los constructores de

automóviles han ido incorporando convertidores catalíticos post-combustión con el objetivo de reducir las emisiones contaminantes localizadas. La emisión más importante es el dióxido de carbono (CO_2), aún no regulada, pero se espera incidir sobre ella a medio plazo debido a su implicación en el efecto invernadero global en la atmósfera, implicado en el cambio climático. El desarrollo de materiales catalíticos avanzados capaces de transformar la molécula de CO_2 en compuestos de alto valor añadido es uno de los retos más importantes en la próxima década. Otra forma simple de reducir las emisiones de CO_2 producidas por el tráfico rodado es aumentar la eficiencia de los motores desde sus niveles actuales de 12-15% mediante la mejora de los diseños de los motores de combustión y la estructura del propio vehículo. Además, está surgiendo con fuerza una tecnología alternativa, basada en un motor eléctrico alimentado por una pila de combustible. Este concepto nuevo ofrece ventajas sustanciales sobre la tecnología clásica de combustión, no solamente por el aumento de la eficiencia hasta niveles de 30-40% sino también por que la única emisión producida es vapor de agua cuando se utiliza hidrógeno.

El hidrógeno es uno de estos vectores que tiene grandes ventajas

ambientales. Es un combustible limpio cuando se quema con aire y no produce emisiones contaminantes, excepto para algunas relaciones H_2 /aire donde la temperatura elevada de la llama produce concentraciones significativas de NO_x en la combustión. Además de la combustión directa, recientemente se ha empezado a desarrollar una tecnología basada en pilas de combustibles en las que se transforma la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula H_2 , en energía eléctrica y vapor de agua.

La eficiencia intrínseca elevada de las pilas de combustible radica en que, como en un reactor electroquímico, produce esencialmente energía eléctrica cuando convierte el hidrógeno y el oxígeno en vapor de agua a temperatura baja. Por el contrario, en un motor de combustión interna la mayor parte de la energía generada en la combustión se pierde como calor, que se cede al medio ambiente, y una fracción muy pequeña de esa energía se convierte en energía mecánica útil. Además, la combustión de gasolina o diesel produce una mezcla de compuestos gaseosos, que incluye hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono (debido a la combustión incompleta de los hidrocarburos) y óxidos de nitrógeno.

Conscientes del impacto de esta tecnología emergente en el sector de la automoción, los fabricantes de automóviles (Mercedes, Toyota, Volkswagen, Volvo, Fiat, etc.) vienen concentrando esfuerzos desde 1996 con el objetivo de desarrollar automóviles eléctricos (ó híbridos) basados en celdas de combustible. En 1997 Daimler-Benz y Toyota han presentado sus primeros modelos experimentales de automóviles eléctricos en los que la energía eléctrica se produce en celda de polímero sólido (SPFC, "solid-polymer fuel cell"). En la actualidad ya circulan algunos de estos prototipos a los que se les están realizando pruebas aceleradas de resistencia con el objetivo de delimitar su respuesta y fiabilidad. En

algunas capitales europeas, incluidas Madrid y Barcelona, circulan autobuses movidos por pila de combustible-motor eléctrico. Dadas las ventajas de eficiencia y la escasa contaminación ambiental de estos dispositivos, se perfilan como candidatos idóneos para la automoción en un futuro próximo. En esta nueva tecnología, la fabricación de nanoestructuras para los materiales de electrodo y la producción de electrolitos de base polimérica y de electrolito sólido es de vital importancia.

En resumen, el consumo de energía y particularmente los combustibles líquidos y el gas natural están experimentando un consumo

progresivo, pero las reservas probadas de estos combustibles son muy limitadas. Recientemente se han descubierto clatratos de metano tapizando el fondo de los mares tropicales, lo que aumenta considerablemente esta reserva fósil. Durante la combustión, los combustibles fósiles generan contaminación ambiental. Para mantener un crecimiento sostenible, los países desarrollados deben aumentar la eficiencia e implementar la tecnología para operar con procesos no lesivos para el ambiente. Al mismo tiempo, el sistema energético debe dar una mayor cabida a las energías renovables aunque todavía no resultan competitivas.

Bibliografía

- BOKRIS, J. O'M.: "The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment", *Int. J. Hyd. Energy* 27 (2002) 731.
- ELECTRIC ENERGY CONSUMPTION BY INDUSTRY, Agency for Natural Resources and Energy, Japón 2003.
- EXXON-MOBIL REPORT: "Global Energy Use To Soar", Houston, Dic. 2005.
- MARWELL, J. F.; MCGOWAN, J. G.; y ROGERS, A. L. (eds.): *Wind Energy Explained*, Wiley, 2005.
- SCHEER, H. (ed.): *The Solar Economy: Renewable Energy for a Sustainable Global Future*, Marcel Dekker, 2004.
- SPEIGHT, J. G. (ed.): *Fuel science and technology handbook*, Marcel Dekker 1990.
- TILLMAN, D. y HARDING, N. S. (eds.): *Fuels of opportunity: characteristics and uses in combustion systems*, Elsevier Science Publishers, 2004.

FERNANDO BARTOLOMÉ
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.
ICMA-CSIC-Universidad de Zaragoza

9. La radiación sincrotrón en Ciencia de Materiales

Introducción

La capacidad para crear nuevos materiales está ineludiblemente unida a los avances en la comprensión de los fenómenos físicos y químicos fundamentales de los mismos. Habitualmente, en dichos fenómenos entran en juego varias escalas de longitud y rangos energéticos. Por ello, es fundamental contar con múltiples técnicas de caracterización complementarias, mejor cuanto más versátiles. En este sentido, la radiación sincrotrón es una herramienta ya insustituible en ciencia de materiales porque ofrece un conjunto de técnicas muy amplio, que resulta idóneo en varios momentos del proceso de desarrollo de un material susceptible de tener aplicaciones tecnológicas.

La radiación sincrotrón (RS) es luz generada por partículas cargadas, aceleradas hasta velocidades ultra-relativistas, forzadas a seguir una trayectoria curva y por tanto a emitir. Las partículas cargadas, habitualmente electrones, se mantienen durante horas formando paquetes que viajan a una velocidad extremadamente cercana a la de la luz (con energías de varios giga-electronvoltios) en un “anillo de almacenamiento”, que no es sino un acelerador de partículas dedicado a la producción de luz sincrotrón. La RS se produce en los puntos del anillo en los que un campo magnético curva la trayectoria de los electrones, bien sea en las esquinas del polígono que da forma al anillo o en dispositivos de inserción que se colocan en las secciones rectas y que son en la actualidad las fuentes de RS



Figura 9.1. Esquema de un sincrotrón.

más potentes. Un anillo tiene, por tanto, decenas de líneas de luz en las que se realizan distintos experimentos simultáneos. La especificidad de cada línea de luz viene determinada tanto por la naturaleza de la fuente (imán de curvatura o dispositivo de inserción) como por la óptica (focalización, colimación, monocromaticidad, resolución en energía, etc.). En general, un equipo de investigadores accede a realizar un experimento tras un proceso de selección de propuestas con evaluación por pares que, de ser positiva, asegura al grupo el acceso a un número de días de haz suficiente para realizar el experimento propuesto. Para el equipo experimental que accede a la RS, el anillo de almacenamiento que la produce es casi inexistente: tan sólo el haz de luz que incide sobre su muestra es “testigo” de la existencia del anillo. El utillaje experimental de cada línea es independiente y del mismo depende casi por entero el tipo de experimento que cada equipo realiza (absorción, dispersión, difracción,

microscopía, resonancias electrónicas o nucleares...).

La RS tiene ciertas propiedades que convierten en una herramienta básica en ciencia de materiales:

- Es una fuente de luz muy brillante, mucho más que cualquier otra fuente de luz de laboratorio. Además está colimada: es un haz de luz finísimo de muy baja dispersión angular.
- La RS es una fuente de luz blanca, esto es, el haz incidente está compuesto de todos los colores (es decir, energías) desde el ultravioleta hasta los rayos gamma, pasando por los rayos X.
- La RS es una fuente de luz con energías adecuadas para excitar transiciones electrónicas en la materia, por lo que permite estudiar la estructura electrónica de los materiales (magnetismo, superconductividad, semiconductividad...).
- Las longitudes de onda de la luz sincrotrón varían desde unas

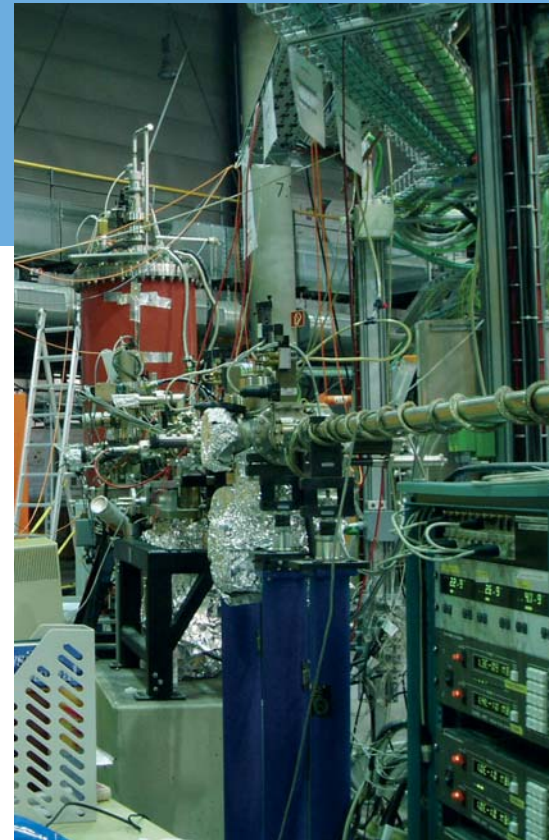


Figura 9.2. Estación experimental de la línea de luz para el estudio de materiales del Max Planck Institut, en el sincrotrón berlinés BESSY.

décimas de ángstrom ($1\text{\AA} = 10^{10}$ m) hasta las micras (10^{-6} m), incluyendo las distancias interatómicas en sólidos. Por ello, la RS está adaptada para el estudio de la estructura de materiales, tanto de sólidos como de plásticos, fibras musculares, proteínas, virus, etc.

- La RS está polarizada, y se puede seleccionar cualquier estado de polarización: lineal (horizontal o vertical), circular, o cualquier estado intermedio.
- Los electrones en el anillo no forman un flujo de carga continuo, sino que se agrupan en paquetes, de modo que la RS se produce de modo estroboscópico: consta de pulsos de decenas de picosegundos de duración ($\sim 10^{11}$ s) cada cientos de nanosegundos ($\sim 10^{-8}$ - 10^{-7} s), lo que permite realizar experimentos en función del tiempo con resolución ultrarrápida.

Estas propiedades combinadas hacen de la RS una herramienta muy versátil, como se mostrará a continuación en una selección de ejemplos. En la ciencia actual, nuevos experimentos engendran nuevos conceptos, renovando nuestra concepción de la Naturaleza. Ésta es la gran potencia de ciertas herramientas

experimentales, y entre ellas, la radiación sincrotrón.

La radiación sincrotrón en nuestro país

España es socio fundador de la Fuente Europea de Radiación Sincrotrón, el ESRF de Grenoble. Por ello, desde su apertura en 1995 los españoles tenemos derecho a utilizar un 4% del tiempo total de haz del ESRF, el porcentaje que sufragamos de su presupuesto anual. Los científicos españoles tienen acceso al tiempo público de cualquier línea de luz del ESRF. Además, España mantiene dos líneas: BM16, que está dedicada a la difracción de macromoléculas y a experimentos de dispersión de luz por “materia condensada blanda” (dispersión a bajo ángulo), y BM25-*Spline*, que es una línea doble dedicada a diversos experimentos en “materia condensada dura” (difracción, absorción, superficies). España decidió en 2002 que no podía perder el tren de la radiación sincrotrón y un consorcio formado al 50% por el Ministerio de Educación y Ciencia y la Consejería de Ciencia y Universidades de la Generalidad de Cataluña puso los cimientos de un proyecto que empezó a andar en 2004 y ofrecerá los primeros fotones a sus usuarios hacia el final de esta década:

ALBA, el sincrotrón español de tercera generación ya se construye en Bellaterra, al lado de la Universidad Autónoma de Barcelona. El anillo tendrá un mínimo de 7 líneas de luz funcionando en un primer momento, con capacidad para ampliar hasta más de una veintena. Para más información acerca de la marcha del proyecto, se puede visitar la página web de ALBA (www.cells.es). En un futuro aún lejano se construirán varias máquinas en el mundo de una nueva generación de sincrotrones (la cuarta), también llamados “láseres de electrones libres” (FEL). España ya ha firmado el convenio del proyecto FEL europeo, que se construirá en Hamburgo y que está actualmente en fase de diseño.

Caracterización de materiales

Microscopía y visualización

La aplicación paradigmática de las fuentes de rayos x es la de técnica de visualización para el diagnóstico médico, en la que se observa el contraste entre la absorción (la sombra) del tejido óseo y del blando en un cuerpo vivo. Las fuentes de RS han permitido desarrollar varias técnicas de visualización y microscopía no sólo basadas en la absorción sino también en la diferencia de fase entre

la luz incidente y la dispersada. La figura 9.3. muestra una imagen tomográfica tridimensional de la cabeza de una tijereta (*Forficula auricularia*), permitiendo observar con detalle la estructura de los músculos y del exoesqueleto, en varios cortes (imagen de un grupo del ESRF). Hoy en día, la tomografía computerizada de rayos x, desarrollada en los 60 y 70 para visualización médica es también una técnica de ciencia de materiales en los sincrotrones de todo el mundo. Esta técnica hace uso de las propiedades de la luz sincrotrón para eliminar artefactos y mejorar el contraste. La coherencia (parcial) del haz de luz sincrotrón permite la reconstrucción tridimensional mediante un análisis no destructivo. Este tipo de técnicas puede ser fundamental en control de calidad: nuevos estudios de daño y fractura, de formación y percolación de defectos, etc., son de importancia capital y permiten aplicar una “nueva mirada” sobre materiales de interés tecnológico.

Laminografía de soldaduras

Como ejemplo de lo anterior, la figura 9.4. muestra una laminografía de las soldaduras de un chip microelectrónico. Los puntos de soldadura quedan ocultos a la vista tras el proceso de ensamblado. La figura muestra dos cortes



Figura 9.3. Estructura interna y cortes transversales de la cabeza de una tijereta (*Forficula auricularia*).

perpendiculares a través de soldaduras (a y b) reconstruidas a partir de 900 proyecciones. El tamaño del pixel es 1.4 micras, y la energía del haz de rayos X es de 35 keV (rayos-x duros). Se pueden observar defectos (pequeños huecos) cerca de la intercara con el chip. El gráfico tridimensional (c) evidencia tanto huecos dentro de los puntos de soldadura como salpicaduras metálicas que podrían eventualmente poner en peligro el correcto funcionamiento del chip.

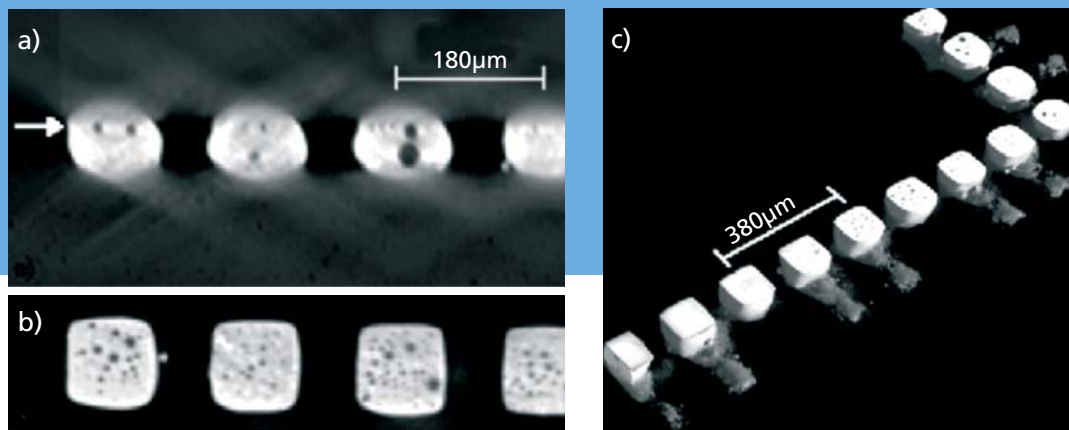


Figura 9.4. Visualización no destructiva de las soldaduras de un chip con la placa en la que se aloja. Cortes transversales (a) perpendicular y (b) paralelo a la superficie del dispositivo. (c) Vista 3D: las 9 soldaduras en fila abarcan 1 mm.

Caracterización de espumas metálicas por microtomografía de rayos x

En sistemas de gran contraste, como las espumas metálicas, en las que la frontera metal-aire es visible mediante técnicas radiográficas, la tomografía de rayos X se puede utilizar para caracterizar muestras tridimensionalmente con resultados espectaculares. Son bien conocidos los resultados en visualización de tejido óseo trabecular, de gran proyección en la diagnosis y el tratamiento de la osteoporosis (ver, por ejemplo, los trabajos de Estela Martín, de la Universidad de Barcelona). Menos conocidos pero igualmente importantes desde un punto de vista industrial son los estudios de burbujas en cerveza, la estructura de la capa blanca que se forma en el chocolate mal conservado

o las espumas poliméricas o metálicas.

La figura 9.5a. ilustra la capacidad de las técnicas de RS para el estudio de la estructura 3D de las espumas de aluminio bajo pruebas de compresión y tensión. Las energías utilizadas varían entre 18 y 25 keV con una óptica de 10 a 30 micras. Se tomaron 900 proyecciones en una cámara CCD de 1024x1024. La figura 9.5. evidencia la calidad de las espumas “Alporas” (izda.), mientras que otras espumas (dcha.) presentan celdas mucho mayores y una peor homogeneidad.

La técnica permite estudiar los procesos de respuesta de los materiales a esfuerzos, como el plegamiento (bucleado) de las paredes de las celdas bajo presión (figura 9.6a.) o la rotura bajo tensión (figura 9.6b.). Las muestras son milimétricas, por lo que dado su tamaño el resultado podría ser

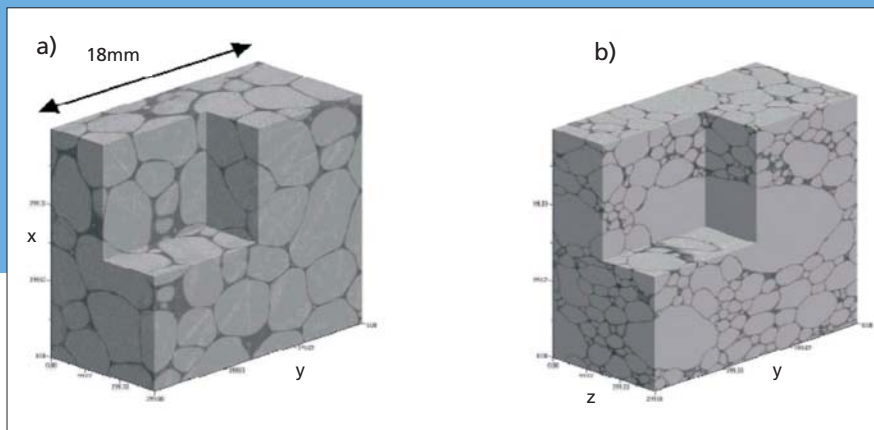
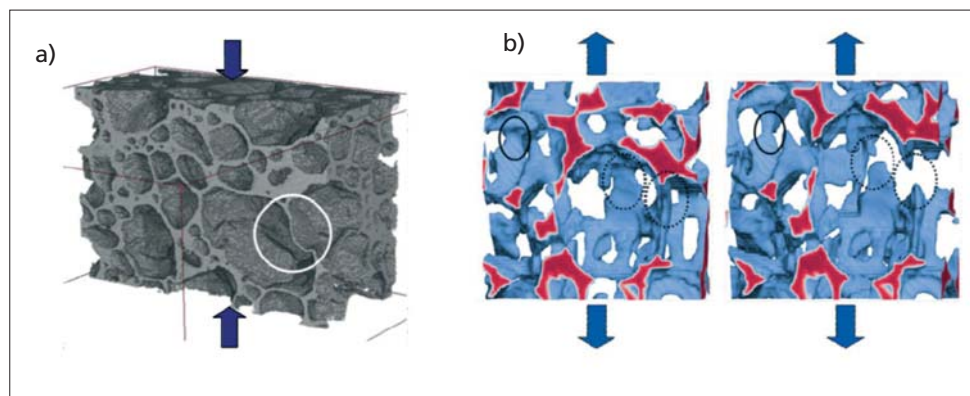


Fig. 9.5a.) Representación 3D de una espuma Alporas de burbuja cerrada y 9.5b.) de una espuma NosrkHydro, de burbuja abierta.

estudiado casi “a ojo desnudo”. La ventaja que ofrece la tomografía de rayos X es ver el interior del material de forma simultánea a la aplicación de las tensiones sin perturbarlo, lo cual sería obviamente imposible si se preparase un corte sobre el que trabajar directamente (la muestra ya no sería la original).

Espectromicroscopía electrónica (XPEEM) y dicroísmo magnético (XMCD)

La radiación sincrotrón cubre el espectro de energías de las excitaciones electrónicas (efecto fotoeléctrico). En la última década se ha desarrollado una microscopía electrónica que aprovecha como fuente de la imagen los electrones arrancados de los átomos de la superficie por la excitación debida a la iluminación mediante el haz de rayos x. La imagen así formada

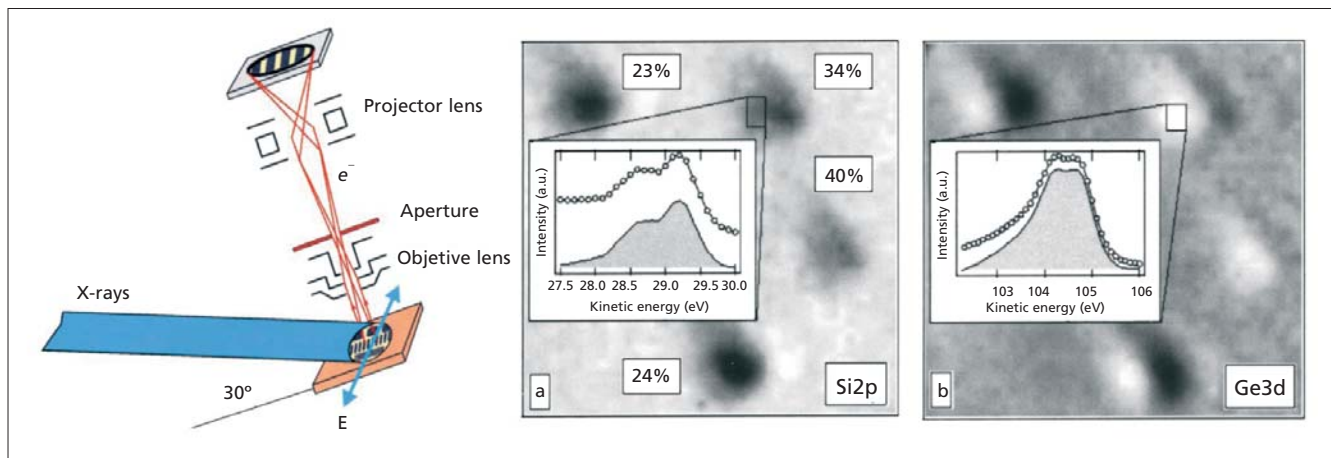


nos ofrece una microscopía electrónica de fotoemisión de rayos X de la superficie de la muestra (*X-ray PhotoEmission Electron Microscopy*, XPEEM). Además, si la energía del haz de RS selecciona un umbral de absorción de un átomo determinado, la imagen es sensible únicamente a ese átomo, pudiendo realizarse espectromicroscopía. La figura 9.8.

Figura 9.6. Mecanismos de rotura de espumas metálicas: a) bajo compresión: deformación por bucles en una espuma de aluminio de burbuja cerrada (deformación señalada con un círculo). Tamaño de la muestra: 1,5 cm. b) Mecanismo de rotura *in-situ* por esfuerzo tensil. Se muestran dos estadios sucesivos. Los círculos punteados señalan roturas de columnas. El círculo continuo señala un punto de deformación plástica (tamaño mostrado, 1 mm).



Figura 9.7. Vista vespertina del laboratorio europeo de radiación sincrotrón, ESRF, en Grenoble.



muestra el esquema de un XPEEM (panel izquierdo) y dos imágenes de una muestra de islas nanoscópicas (puntos cuánticos o “*quantum dots*”, QD) de germanio-silicio. El objetivo de estos sistemas es explotar las propiedades micro- y optoelectrónicas de estas nanoestructuras que serían completamente compatibles con los dispositivos actuales de silicio. Hay al menos tres problemas relacionados con el crecimiento de QDs que deben ser controlados a día de hoy:

- 1) su posicionamiento, 2) su crecimiento, y 3) la composición de cada QD individual en un dispositivo. En este tercer punto, la selectividad atómica del XPEEM es fundamental, ya que se pueden medir con precisión cuánto germanio y cuánto silicio hay en un QD particular. La resolución espacial es de unos 300 nanómetros.

Una aplicación del XPEEM que ha generado un gran interés es la combinación de esta microscopía con la dependencia de la absorción de rayos X polarizados con el estado de imanación del material absorbente (dicroísmo circular magnético de rayos X, XMCD, que es el análogo del efecto Faraday en el rango de los rayos X, ver figura 9.9.). El XMCD se ha convertido en una técnica avanzada pero habitual en magnetismo de materiales. Cuando un haz de luz polarizada atraviesa un material magnético, se produce una rotación de la polarización debido a una absorción distinta de la luz polarizada circularmente a derechas y a izquierdas (ver figura 9.9., izda.). En el panel de la derecha de la figura 9.9. se muestra la absorción del cobalto para tres orientaciones relativas entre

Figura 9.8. Izquierda: Esquema de un XPEEM. Centro: espectromicroscopía electrónica de una muestra de puntos cuánticos de Ge_{1-x}Si_x sobre una superficie de Si (111) realizada con fotones de energía correspondiente al umbral L_{2,3} de absorción del Si. La fracción de Si en los islotes de Ge está expresada en porcentaje. Derecha: Igual que la imagen central pero esta vez excitando con fotones resonantes con un umbral de absorción del Germanio. En ambas imágenes se muestra un espectro no integrado en energías.

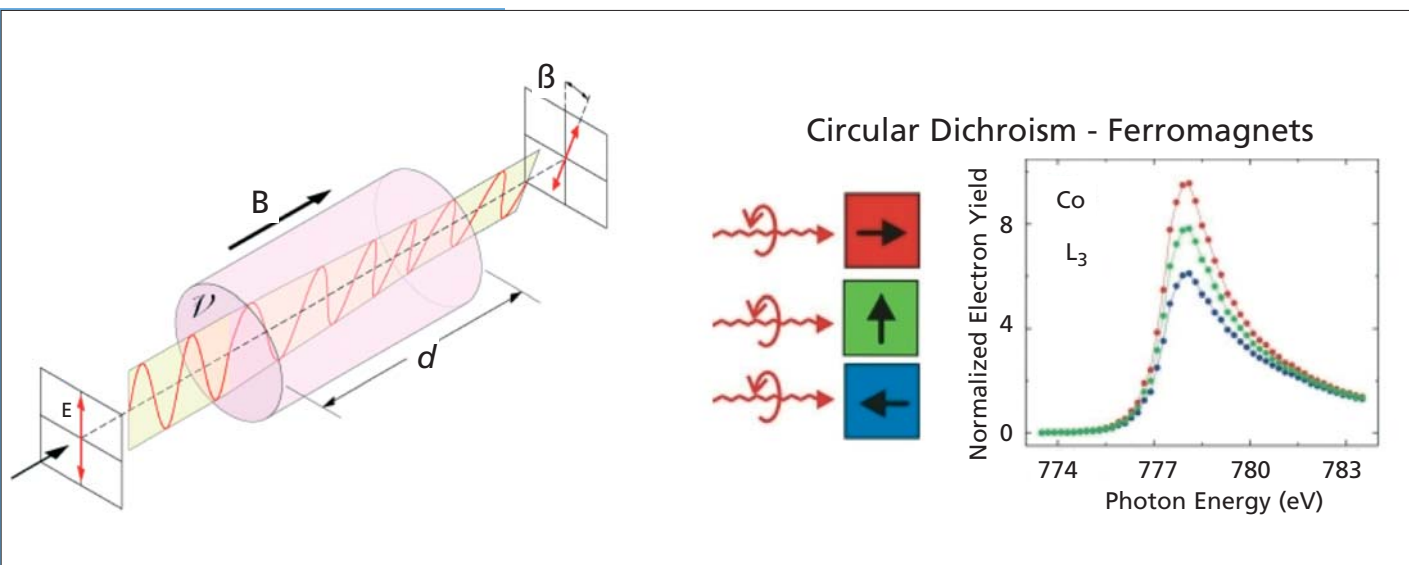


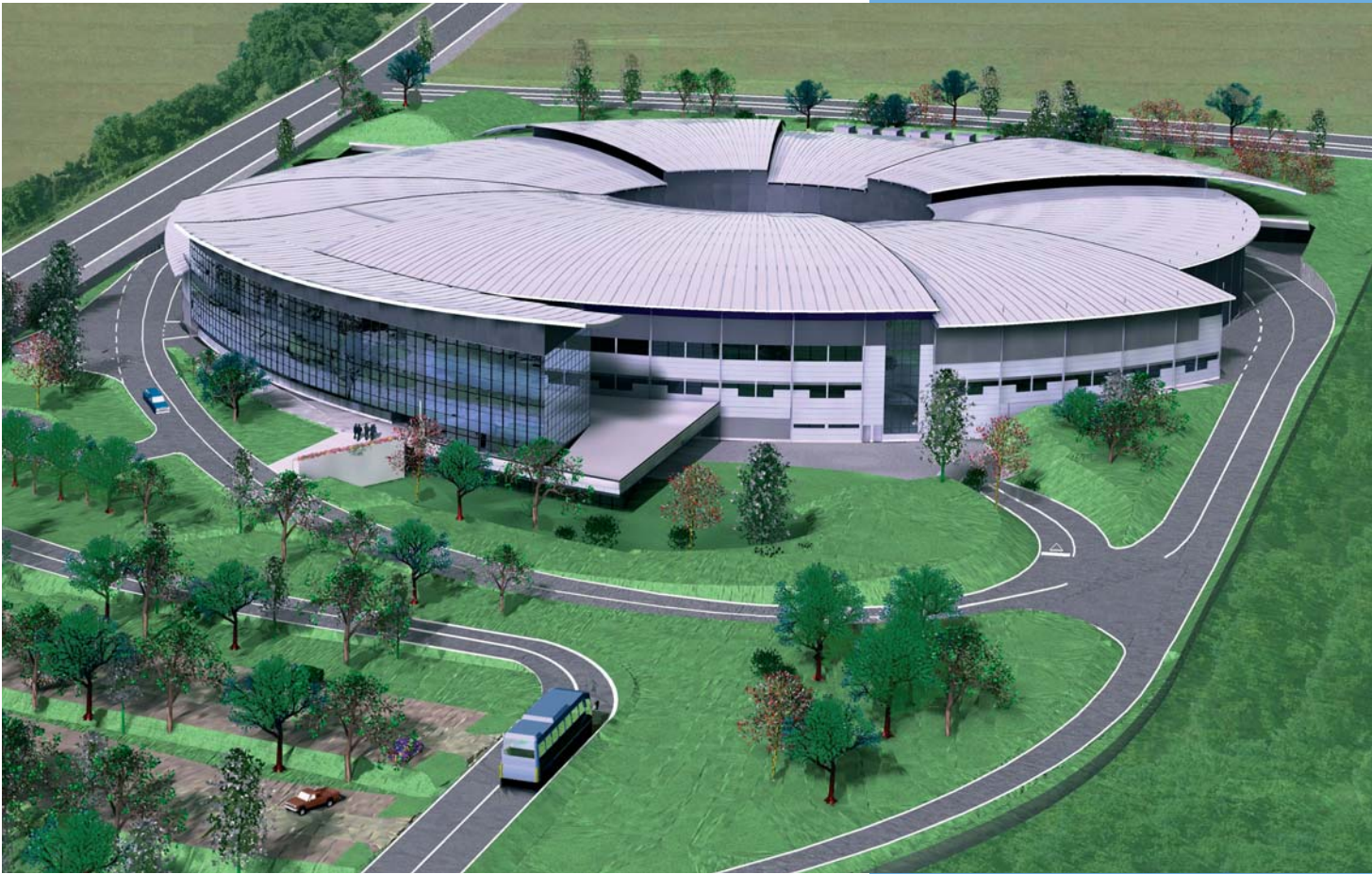
Figura 9.9. Izquierda, esquema del efecto Faraday. Derecha, espectros de absorción para diversas orientaciones relativas del vector polarización y la imanación.

el vector polarización del haz incidente y la imanación de la muestra de Co. Se observa una variación muy fuerte de la absorción.

Una de las capacidades más sorprendentes del XMCD es que es una magnetometría extremadamente sensible: no sólo es posible estudiar la imanación de muestras de tamaño nanoscópico sino que puede medir cuantitativamente la imanación inducida en elementos no magnéticos, como el oro o el cobre. Por ejemplo, un equipo del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC-Universidad de Zaragoza) ha encontrado mediante XMCD que la anisotropía magnética de un conjunto de nanoesferas de cobalto (es decir,

cuánto “prefiere” el imán una dirección frente a otras), crece fuertemente al recubrir el cobalto con una capa de oro, cobre, o platino, debido a la polarización magnética de los átomos no magnéticos. Cuanto mayor es la anisotropía, más estable es el material magnético frente a perturbaciones. Por ejemplo, en un elemento de grabación magnética (un *bit* en un disco duro) mayor es la seguridad que tenemos de que la información almacenada no se borrará accidentalmente cuanto mayor es su anisotropía.

Éste es un campo de investigación de enorme relevancia, pues mueve un volumen económico muy considerable y además jugará un papel fundamental



en una nueva revolución; la *espintrónica*, nueva electrónica en la que la información no sólo se transporta en la carga de los portadores sino también en su espín (el imán intrínseco de las partículas), abriendo grandes posibilidades de desarrollo.

Evolución temporal de la formación de materiales

Una de las ventajas más evidentes del gran brillo de las fuentes actuales (tercera generación) de RS es que el tiempo de medida necesario para acumular una medida de calidad se reduce dramáticamente. En una

Figura 9.10. Imagen del proyecto del sincrotrón español ALBA, actualmente en construcción en Cerdanyola del Vallès, Barcelona.

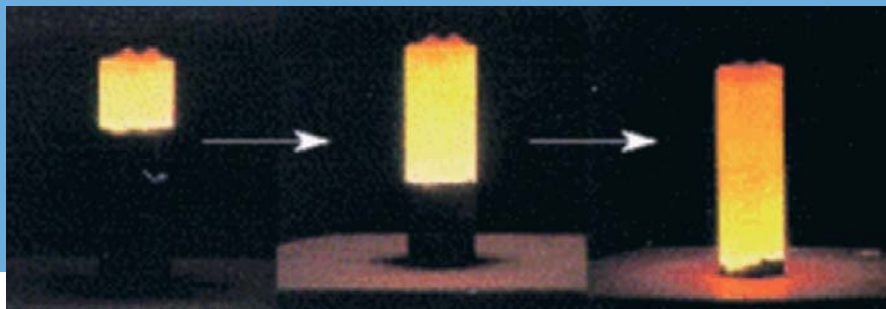


Figura 9.11. Síntesis de intermetálicos mediante síntesis autopropagada.

fuente de rayos-x de laboratorio, tomar un punto experimental suele costar varios segundos y un diagrama de difracción requiere unas horas de medida. Si se quisiese seguir mediante difracción de rayos-x la evolución de una reacción química se tendrían que reducir drásticamente los tiempos de adquisición, aumentando el brillo de la fuente (gracias a un sincrotrón) y también mejorando los detectores.

Un equipo integrado por investigadores del Sincrotrón Europeo (ESRF), y del Instituto de Cerámica y Vidrio, y del Instituto Eduardo Torroja, ambos del CSIC en Madrid, estudian la evolución temporal de reacciones de estado sólido mediante síntesis autopropagada de alta temperatura. Este método es una vía alternativa para la producción de materiales ligeros intermetálicos y cerámicos que se forman mediante reacciones exotérmicas. El método provoca la reacción en un extremo de una pastilla prensada mediante una ignición, tras la cual la reacción

química avanza por sí sola a velocidades de entre 10 a 250 mm/s con gradientes térmicos de miles de grados (ver figura 9.11.). El procedimiento es barato, pero no se conocen demasiados detalles del proceso dada su velocidad de reacción y las altas temperaturas involucradas.

La línea de Ciencia de Materiales del ESRF se ha utilizado para estudiar las reacciones exotérmicas de los sistemas intermetálicos, carburos y *composites*. Se muestra en la figura 9.12. un conjunto de diagramas de difracción, recolectados cada décima de segundo en una cámara FRELON CCD de 1 megapíxel en una “zona fija” de la pastilla conforme avanza la reacción. Se observan los cambios en los diagramas de difracción de los reactivos conforme avanza la reacción. En el sistema Al-Ni-Ti-C el comienzo de la reacción la marca la fusión del aluminio y la reacción tiene lugar vía una fase ternaria intermedia con una vida media de unos 400 a 500 milisegundos.

Los compuestos finales se estabilizan unos 4 segundos tras el comienzo de la reacción. Este tipo de experimentos muestra la potencia de la RS en las reacciones de estado sólido que tienen lugar en milisegundos, un campo de alto interés industrial por los materiales involucrados.

Crecimiento de moléculas de fullereno sobre germanio

El descubrimiento de superconductividad y otras propiedades fascinantes de materiales basados en C_{60} ha estimulado un gran número de estudios experimentales acerca de la adsorción y crecimiento de moléculas de C_{60} sobre metales y semiconductores. Los fullerenos son una forma alotrópica de carbono descubierta en la pasada década de los ochenta. La molécula, de 60 átomos de carbono equivalentes en un estado mixto sp^2 - sp^3 tiene la forma de un balón de fútbol tradicional. Ésta es una molécula fascinante, que da origen a sólidos con propiedades electrónicas sorprendentes, ya sea por

formación de compuestos o por polimerización (ya sea fotoinducida o generada por presión). En relación con el crecimiento de láminas de C_{60} sobre metales y semiconductores, la comprensión de las interacciones interfaciales es un objetivo fundamental. La RS permite, mediante la técnica de difracción de superficies, la determinación detallada de la estructura de la primera capa. Un equipo del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona ha resuelto mediante experimentos de difracción de RS en superficies la estructura de la adsorción de C_{60} a 500°C en una superficie limpia de germanio.

Las moléculas de C_{60} se posicionan en la superficie del germanio con uno de sus hexágonos paralelos a la superficie. La estructura refinada se muestra en la figura 9.13. Este resultado refuerza la idea de que la adsorción de moléculas de C_{60} se

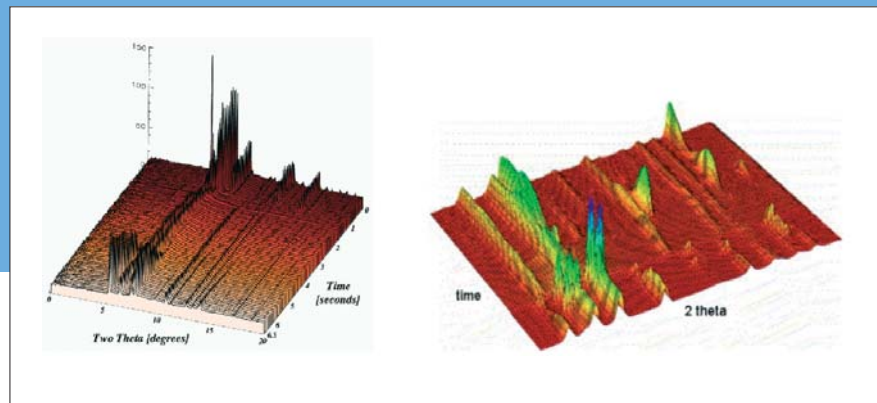


Figura 9.12. Diagramas de difracción recolectados cada décima de segundo durante las reacciones de Al-Ni-Ti-C y de *composites* TiC/FeTi.

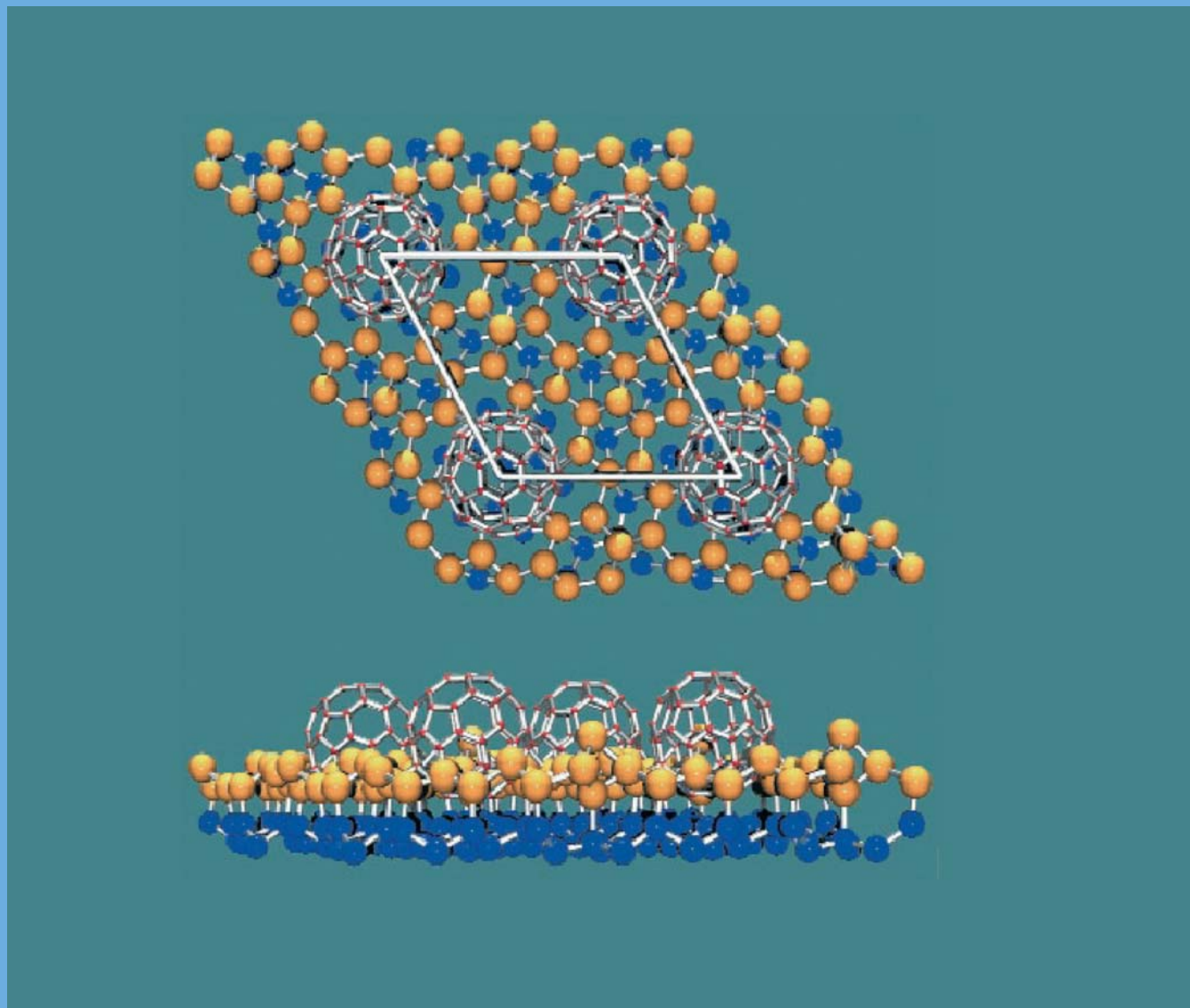


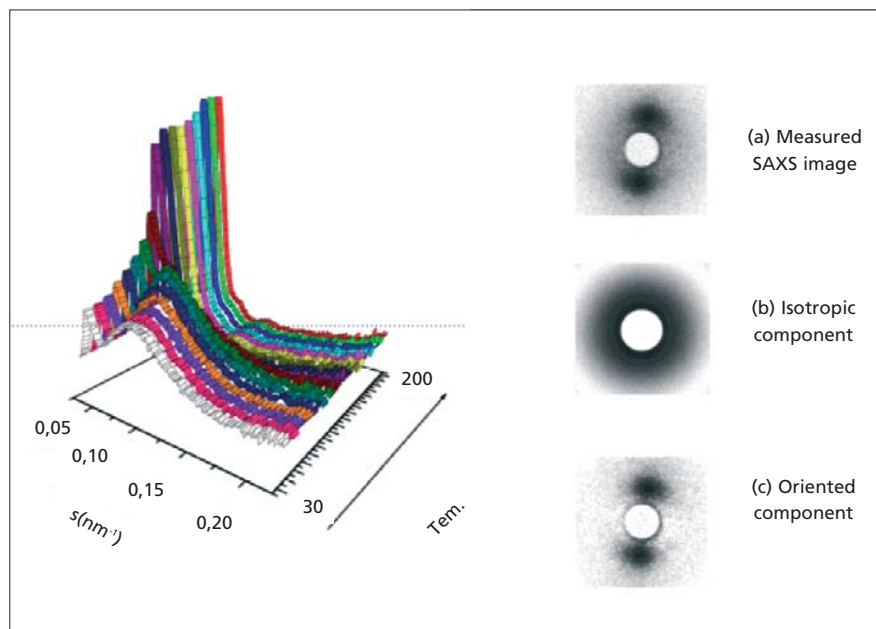
Figura 9.13. Vistas superior (arriba) y lateral (abajo) de la estructura $C_{60}/Ge(111)-(13 \times 13)R14^\circ$.

produce por acomodación en los huecos de la superficie más que por rehibridación germanio-carbono.

Polímeros

De todos los materiales que moldean nuestra vida, los más omnipresentes son los plásticos. Por ello, los avances en la comprensión de mecanismos de formación, procesado, o cristalización de polímeros son importantísimos desde todo punto de vista: básico, aplicado y económico.

Las dispersiones de bajo ángulo (SAXS) y de gran ángulo (WAXS) de rayos X se han convertido en dos herramientas potentes y muy utilizadas porque brindan información valiosa sobre los procesos de polimerización. Por ejemplo, la calidad de un plástico se ve empeorada a menudo por la cristalización inducida por tensión. Para evitarla, deben comprenderse hasta el último detalle las técnicas industriales de procesado de polímeros. Hoy en día, los experimentos de SAXS/WAXS son necesarios y complementarios a otro tipo de información experimental. En particular tiene un gran interés estudiar la aparición de fase cristalizada en función de los diversos parámetros relevantes en el proceso de producción, y en este tema trabajan varios grupos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) y



del Instituto de Estructura de la Materia (IEM), ambos del CSIC en Madrid. Grupos de estos institutos han estudiado los procesos de cristalización de copolímeros como el estireno o el polypropileno, mediante medidas de SAXS (ver figura 9.14.) y WAXS. Se ha encontrado que la cristalización tiene lugar en presencia de dominios ordenados de bloques de copolímeros y que depende drásticamente de la temperatura (ver figura 9.14., izda.), apreciándose la evolución desde un estado fundamentalmente isotrópico a baja T a otro mucho más cristalizado a alta T.

Figura 9.14. Izquierda, diagrama de SAXS obtenido bajo calentamiento de los bloques de copolímero estireno-etileno con un 20% de concentración de estireno. Derecha, diagramas SAXS obtenidos en polypropileno bajo tensión, en que se muestra el diagrama experimental (arriba), la componente isotrópica (centro) y el diagrama debido a la componente orientada (diferencia de la imagen superior menos la central).

Los resultados de SAXS permiten obtener la fracción orientada en una muestra en función de la temperatura y tensión aplicadas, lo que demuestra que para cada valor de la tensión aplicada, tan sólo las cadenas poliméricas con peso molecular por encima de uno crítico son susceptibles de orientarse en la dirección de la tensión, un resultado de interés tecnológico e industrial.

Como se ha podido ver, las aplicaciones de la RS cubren un campo científico enorme, aunque sólo se han

esbozado sus capacidades en Ciencia de Materiales. Queda fuera de este resumen, entre otros temas, la química, una parte de la física, la biología, la determinación de estructuras de proteínas, con aplicaciones en medicina, farmacia y biotecnología.

La RS será en las próximas décadas una de las herramientas más utilizadas en ciencia, dada su gran versatilidad, y es de esperar que la comunidad de usuarios española aprovechemos al máximo las oportunidades que el momento actual nos brinda.

Bibliografía

- CAMPANY, J., BORDAS, J. Y PASCUAL, R.: "La luz de sincrotrón", *Investigación y Ciencia*, 281, febrero de 2000, p. 62, Prensa Científica, S.A.
- "La luz sincrotrón ilumina obras de arte", *El País*, 13 de julio de 2005, p. 30.
- Página web del ESRF dedicada a la documentación divulgativa: www.esrf.fr/AboutUs/Documentation/ (algunos documentos están disponibles en castellano).

Este libro terminó de imprimirse
el día 27 de febrero de 2007 en los talleres
de Cyan, Proyectos y Producciones Editoriales, S.A.

COLECCIÓN DIVULGACIÓN

Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI

A pesar de que los materiales que nos rodean (metales, plásticos, cerámicas, vidrios, cementos, etc.) son tan familiares, la Ciencia de Materiales es una ciencia nueva. Fue aceptada por primera vez como verdadera disciplina científica y académica en 1958.

Fue necesario el espectacular desarrollo de la física, la química y de otras ciencias básicas en el siglo XIX y primer tercio del siglo XX para que el conocimiento y uso de los materiales dejaran de ser un conjunto de habilidades tecnológicas, más o menos artesanales, heredadas de la experiencia acumulada.

El desarrollo científico y tecnológico y los avances en comunicaciones, tecnologías de la información, transporte, salud, ingeniería civil, industria energética, bienes de consumo, etc., de los últimos cincuenta años, no hubieran sido posibles sin el desarrollo de materiales, algunos de ellos desconocidos con anterioridad, como nuevas aleaciones metálicas, cerámicos avanzados, nuevos vidrios, polímeros, fibras sintéticas y materiales compuestos.

Hoy, la Ciencia de Materiales es una ciencia multidisciplinar, reúne los conocimientos y experiencias procedentes de la física y la química del estado sólido, la metalurgia, la química orgánica, la ingeniería química, la geología e incluso de la biología.

En el futuro, el reto es conocido. El mundo posible que viene necesita forzosamente desarrollar tecnologías sostenibles de producción y consumo de energía, de transporte y comunicaciones. Necesita, además, extender los beneficios de este desarrollo al conjunto de la población mundial. Estas tecnologías requieren, entre otras cosas, nuevos materiales hoy inexistentes, con nuevas propiedades específicas cada vez más sofisticadas.

A pesar del camino recorrido, todo hace suponer que estamos sólo en el comienzo de una verdadera revolución, la de los Nuevos Materiales.



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN
Y CIENCIA



ISBN: 978-84-00-08453-0



9 788400 084530