

Programa de la asignatura:

# Materiales y nanotecnología

**U2**

Estructura de los  
materiales

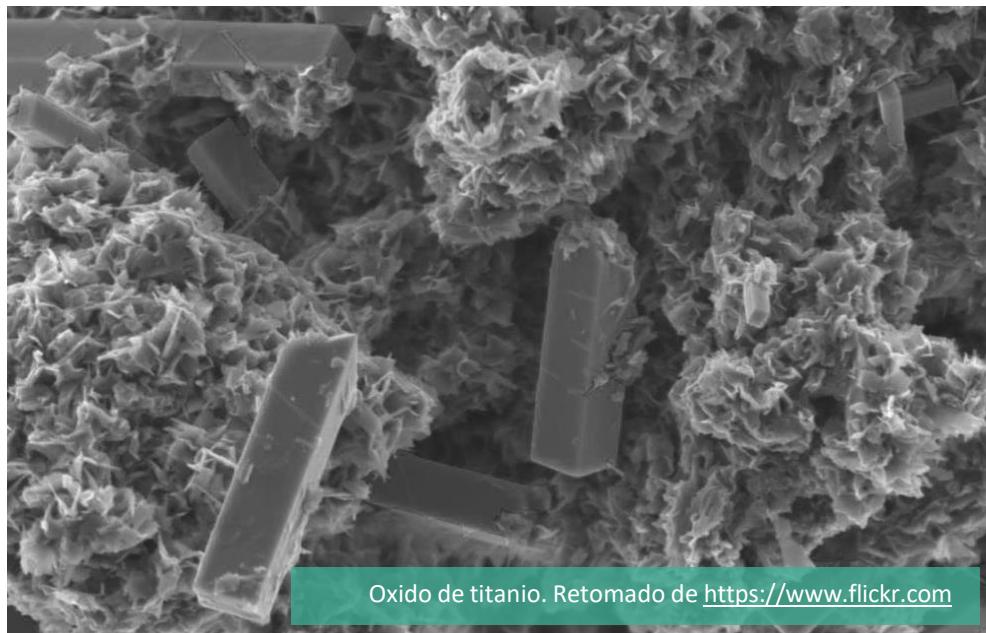


## Índice

Presentación de la unidad .....	3
Competencia específica.....	5
Propósitos.....	5
2.1. La estructura atómica y enlaces .....	6
2.1.1. Conceptos fundamentales .....	6
2.1.2. Tipos de enlaces .....	14
2.2. Estructuras .....	24
2.2.1 Estructuras cristalinas .....	24
2.2.2. Materiales cristalinos y no cristalinos.....	37
2.3. Nanoestructuras .....	61
2.3.1. Nanoescala .....	61
2.3.2. Fuerzas a escala nanométrica.....	71
Cierre de la unidad .....	75
Para saber más .....	76
Fuentes de consulta .....	78



## Presentación de la unidad



Oxido de titanio. Retomado de <https://www.flickr.com>

Una de las bases de la clasificación de los materiales se encuentra en la naturaleza del enlace atómico. Pueden distinguirse dos niveles diferentes, el enlace primario, que supone transferencia o compartición de electrones y produce una unión entre átomos adyacentes relativamente fuerte, el enlace iónico, el covalente y el metálico pertenecen a esta categoría. El enlace secundario implica una atracción relativamente débil entre átomos, en la que no existe transferencia ni compartición de electrones. Por ejemplo, en los enlaces de Van der Waals.

Cada uno de los tipos generales de materiales (metales, cerámicos, vidrios, polímeros y semiconductores) está asociado con determinados tipos de enlaces atómicos. Los materiales compuestos son combinación de los tipos fundamentales.

En esta unidad, se estudiará la estructura a escala atómica, que es cristalina para la mayoría de los materiales, es decir, los átomos del material están dispuestos de una manera regular y repetitiva. Los fundamentos de la geometría cristalina son comunes a todos los materiales cristalinos.



La estructura subatómica implica a los electrones dentro de los átomos individuales y a las interacciones con su núcleo. A nivel atómico, la estructura se refiere a la organización de átomos o moléculas entre sí. El próximo gran dominio estructural, que contiene grandes grupos de átomos enlazados entre sí, se denomina microscópico y significa que se puede observar utilizando algún tipo de microscopio. Finalmente, los elementos estructurales susceptibles de apreciarse a simple vista se denominan “macroscópicos”. Muchos de los conceptos que se verán en las primeras secciones, ya se han encontrado en cursos previos, como el de química. En el campo de los materiales, es de gran importancia conocer el papel del enlace atómico a la hora de establecer una clasificación de los materiales. El enlace metálico, iónico y covalente corresponden a la categoría de los metales, cerámicos y polímeros.



## Competencia específica



### Unidad 2

**Diferenciar** los tipos de materiales para relacionarlos con sus propiedades macroscópicas, identificando su estructura química.

## Propósitos

1

**Identificar** las características de las estructuras cristalinas y no cristalinas.

2

**Reconocer** las estructuras de los materiales a diferentes escalas.

3

**Relacionar** la estructura con las propiedades del material.



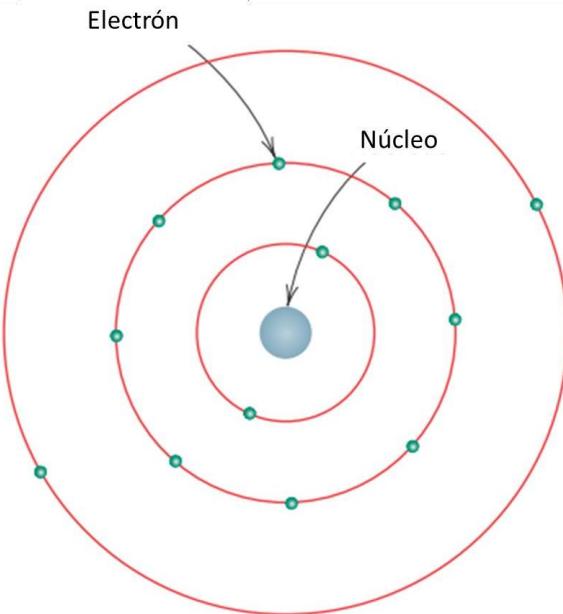
## 2.1. La estructura atómica y enlaces

Algunas de las propiedades más importantes de los materiales sólidos dependen de la disposición geométrica de los átomos y de las interacciones que existen entre los átomos y las moléculas constituyentes (Callister, 1995).

En este tema se considerarán conceptos fundamentales tales como estructura atómica, configuración electrónica en átomos, tabla periódica, y varios tipos de enlaces primarios y secundarios que mantienen unidos a los átomos que forman los sólidos.

### 2.1.1. Conceptos fundamentales

Los átomos están constituidos fundamentalmente por tres partículas subatómicas: protones, neutrones y electrones. El modelo más simple de un átomo es el de un núcleo formado por protones y neutrones rodeados por una nube de electrones.



Modelo simple del átomo. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Tanto los protones como los electrones tienen carga eléctrica. Un protón tiene una masa de  $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  y tiene una carga de  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$  (coulomb). El neutrón es ligeramente



más pesado que el protón y tiene una masa  $1.67 \times 10^{-27}$  kg y no tiene carga. El electrón tiene una masa relativamente pequeña de  $9.11 \times 10^{-31}$  kg y una de carga de  $-1.60 \times 10^{-19}$  C, es decir, tiene una carga igual en valor pero de signo contrario a la del protón. En la siguiente tabla, se muestra de manera resumida esta información.

Subpartícula	Masa (g)	Carga (C)
Protón	$1.67 \times 10^{-27}$ kg	$1.60 \times 10^{-19}$ C
Neutrón	$1.67 \times 10^{-27}$ kg	0
Electrón	$9.11 \times 10^{-31}$ kg	$-1.60 \times 10^{-19}$ C

Masas y cargas de las subpartículas fundamentales del átomo.

Se observa que el núcleo reúne casi toda la masa del átomo. La nube electrónica representa una pequeña parte de su masa, pero constituye casi todo el volumen del átomo. La importancia radica en que los electrones, particularmente los más externos, determinan la mayor parte de las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y térmicas de los átomos, por lo que, el conocimiento básico de la estructura atómica es importante en el estudio de los materiales.

### Número atómico

Cada elemento químico se caracteriza e identifica por el número de protones del núcleo, llamado número atómico ( $Z$ ). En un átomo neutro, el número atómico es también igual al número de electrones de su nube de carga. Existen poco más de 100 elementos, con números atómicos desde el 1 para el hidrógeno, y son los constituyentes químicos de toda la materia.

### Masa atómica

La masa atómica ( $A$ ) de un átomo se puede expresar como la suma de las masas de los protones y los neutrones del núcleo. No todos los átomos de un elemento determinado tienen la misma masa, aunque el número de protones es igual en todos los átomos de un mismo elemento, el número de neutrones puede variar. Los átomos de un mismo elemento que tienen diferentes masas atómicas se denominan isótopos.

Las propiedades químicas de un elemento están determinadas, principalmente, por los protones y electrones de sus átomos, normalmente los neutrones no participan en los cambios químicos en condiciones normales. En consecuencia, los isótopos del mismo elemento tienen un comportamiento químico semejante (Chang, 2010).



De manera conveniente, se utiliza la unidad de masa atómica (uma) para expresar la masa atómica. El átomo de carbono 12 ( $^{12}C$ ), el isótopo más común del carbono, tiene 6 protones, 6 neutrones y es el átomo de referencia para las masas atómicas. Se define 1 uma como 1/12 de la masa atómica del carbono 12.

El mol es la unidad definida por el sistema internacional, como la cantidad de sustancia que contienen tantas entidades elementales como átomos hay exactamente en 12 gramos de carbono 12, es decir,  $6.023 \times 10^{23}$  kg átomos (el número de Avogadro). Podemos considerar también, que la masa atómica de un elemento es la masa en gramos de  $6.023 \times 10^{23}$  kg átomos (número de Avogadro) del elemento.

Cuando se busca la masa atómica del carbono en una tabla periódica, se encontrará que su valor no es 12.00 uma, sino 12.01 uma. La razón de esta diferencia es que la mayoría de los elementos de origen natural (incluido el carbono) tiene más de un isótopo. Esto significa que al medir la masa atómica de un elemento, por lo general, se debe establecer la masa promedio de la mezcla natural) de los isótopos.

Es útil observar que la masa molar de un elemento (en gramos) es numéricamente igual a su masa atómica expresada en uma. De manera que estas dos formas de expresar las masas atómicas están relacionadas de manera simple:

$$1 \frac{\text{uma}}{\text{átomo (o molécula)}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

La masa atómica de los elementos se localiza en la parte inferior de los símbolos atómicos de los elementos en la tabla periódica y los números atómicos, generalmente, están localizados en la parte superior de los símbolos.

También es posible calcular la masa de las moléculas si se conocen las masas atómicas de los átomos que las forman. En este caso, la masa molecular es la suma de las masas atómicas (en uma). Por ejemplo, la masa molecular del  $H_2O$  es

$$2 * (\text{masa atómica del } H) + \text{masa atómica del } O = \text{masa atómica del } H_2O$$

### Niveles energéticos atómicos

Muchos fenómenos que implican electrones en los sólidos no se pueden explicar en términos de la mecánica clásica. Por este motivo, para explicar el comportamiento de entidades atómicas y subatómicas, se estableció un conjunto de principios y leyes conocido como mecánica cuántica (Callister, 1995, y Chang, 2010).



Como se ha tratado en la unidad anterior, para estudiar la estructura interna de los átomos que la componen, se pueden emplear técnicas experimentales en las que ondas electromagnéticas interaccionan con ellos. De la respuesta obtenida se pueden obtener información acerca de las características intrínsecas de los átomos.

Una onda electromagnética propaga energía sin desplazamiento de materia, es decir, se propaga incluso en el vacío. Como ya se ha tratado, la radiación electromagnética está formada por ondas que se mueven a la velocidad de la luz ( $c$ ). Esta se relaciona con su longitud de onda ( $\lambda$ ) y su frecuencia ( $\nu$ ) mediante la ecuación:

$$c = \lambda\nu$$

La longitud de onda es la distancia entre dos máximos o dos mínimos sucesivos de una onda. Su unidad habitual es el metro, aunque también puede expresarse en centímetros, nanómetros ( $nm$ ) y angstroms ( $\text{\AA}$ ). La frecuencia ( $\nu$ ) es el número de oscilaciones que pasan por cada punto en la unidad de tiempo. Habitualmente su unidad es  $s^{-1}$ , que también se denomina hertz ( $Hz$ ).

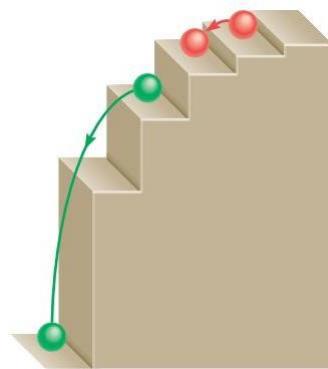
Cuando se ilumina la materia con radiación electromagnética, los átomos que la componen pueden absorber, y posteriormente, emitir ciertas frecuencias en relación con su estructura interna. La energía que los átomos absorben o emiten, está formada por pequeños paquetes energéticos denominados cuantos o fotones. La energía de cada paquete está dada por:

$$E = h\nu$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación absorbida o emitida, y  $h$  una constante característica (llamada constante de Planck), con un valor de  $6.62 \times 10^{-34} Js$ .

Es importante mencionar que cada átomo solo emite o absorbe radiación de determinadas frecuencias, que son características del átomo. Esta propiedad, se manifiesta ya sea con el elemento puro o mezclado con otros. De este hecho, se determinó la existencia de ciertos estados energéticos de los átomos, de manera que los electrones tienen diferentes energías que corresponden al nivel energético en el que se encuentran.

De acuerdo a un modelo propuesto por Niels Bohr, los electrones de los átomos solo pueden encontrarse en ciertos estados o niveles energéticos en los que mantienen una energía fija y determinada. Es decir, cada electrón ocupa un determinado escalón de energía en el átomo.

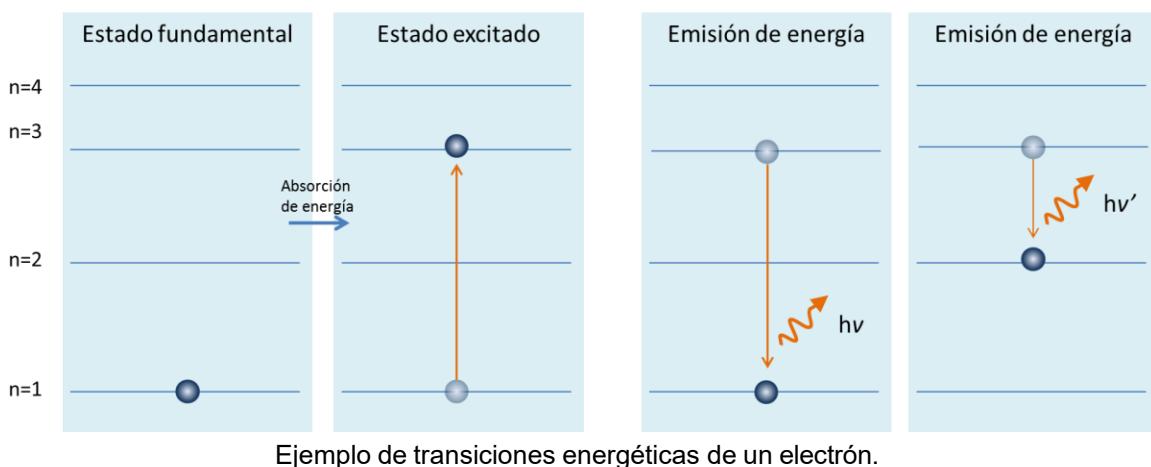


Analogía mecánica del proceso de emisión. La pelota puede detenerse en cualquier escalón, pero nunca entre ellos. Fuente: tomado de Chang, (2010).

En este modelo, se supone que los electrones pueden pasar de un nivel energético a otro, es decir, pueden cambiar de escalón energético, mediante la absorción (ganancia de energía) o emisión (pérdida de energía) de un fotón, con una energía igual a la diferencia energética existente entre ambos niveles; es decir:

$$E_{\text{fotón}} = E_{\text{nivel de llegada}} - E_{\text{nivel de partida}} = h\nu$$

Los electrones en el átomo se encuentran ocupando ciertos niveles energéticos. Cuando todos ellos ocupan los niveles de menor energía posible, se dice que se hallan en el estado fundamental. Si se transmite energía al átomo, uno o varios electrones toman la energía necesaria para pasar a otro nivel superior, lo que se conoce como estado excitado del átomo. A cada nivel energético se le asigna un número cuántico, simbolizado por la letra  $n$ . El nivel más bajo es el  $n = 1$ , el segundo es el  $n = 2$ , y así sucesivamente. Posteriormente, vuelven a sus estados iniciales directamente o bien pasando por otros niveles intermedios, emitiendo, en forma de fotones, la energía radiante correspondiente al tránsito efectuado, como se muestra en la siguiente figura.



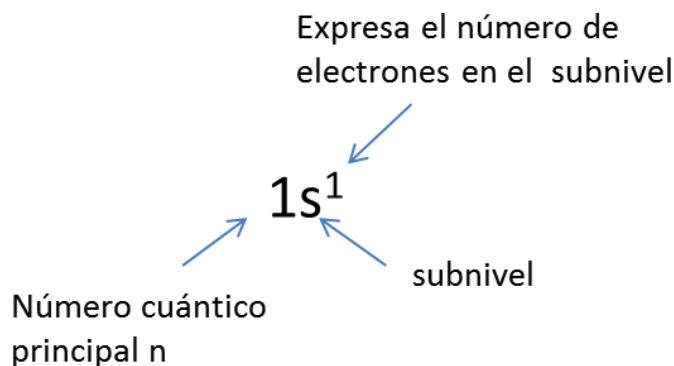


Sin embargo, las transiciones entre niveles son más complejas y abundantes que este modelo de Bohr. Es preciso considerar la existencia de subniveles energéticos que integran cada uno de los niveles originalmente postulados. Estos nuevos estados energéticos para los electrones, dependen del número cuántico  $n$ .

Habrá tantos subniveles como marca el valor de ese número, por ejemplo, el nivel:

- $n = 1$ , al que denominamos con la letra *s*, carece de cualquier subnivel
- $n = 2$  se estructura en dos subniveles energéticos denominados *s* y *p*
- $n = 3$  consta de tres subniveles, *s*, *p* y *d*.
- $n = 4$  consta de cuatro subniveles, *s*, *p*, *d* y *f*.

Y así sucesivamente. A su vez, cada subnivel admite un número distinto de electrones. En cada subnivel *s* caben 2 electrones, en el *d* caben 10, en el *p* caben 6 y en cada subnivel *f* caben 14 electrones. Esta notación se expresa de la siguiente manera:



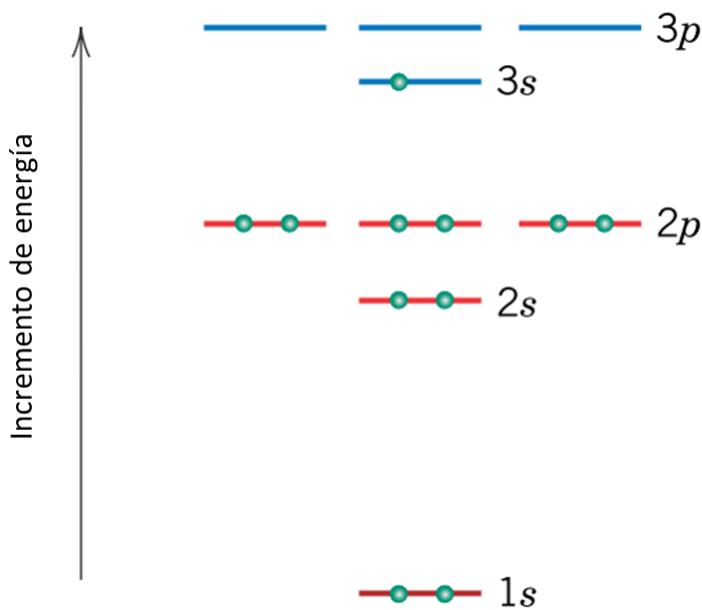
Notación para la configuración electrónica.

La notación utilizada para identificar los orbitales electrónicos se deriva de los números cuánticos de la mecánica ondulatoria. El llenado de electrones se efectúa colocando los electrones en los niveles y subniveles en orden creciente de energías. Además, cada electrón tiene un momento de espín, que se relaciona con el giro del electrón sobre su propio eje. Al estar dos electrones en un mismo orbital, un electrón gira hacia la derecha y otro hacia la izquierda, que corresponden a las orientaciones hacia arriba ( $+1/2$ ) o hacia abajo ( $-1/2$ ) del momento de espín ( $m_s$ ).

La distribución de electrones en los niveles de energía del átomo se denomina configuración electrónica, y en ella, se escriben los electrones que existen en cada uno de los subniveles energéticos del átomo considerado. En la siguiente figura se muestra un



esquema del llenado de electrones para un átomo de sodio, donde cada punto representa un electrón.



Esquema de los estados energéticos para un átomo de sodio. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Por ejemplo, la configuración electrónica del calcio (*Ca*), que tiene 20 electrones, y se escribe  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ , siendo el número que antecede a cada componente el correspondiente al nivel, mientras que el superíndice indica los electrones que existen en el correspondiente subnivel.

Estas configuraciones se denominan fundamentales o de mínima energía. Aquellas en las que los electrones han subido de subnivel al captar energía se denominan excitadas. Las configuraciones electrónicas se pueden obtener siguiendo ciertas reglas de llenado.

Existen tablas para consultar las configuraciones de los elementos de la tabla periódica. Finalmente, el número máximo de electrones en cada nivel energético es de  $2n^2$ , donde  $n$  es el número cuántico del nivel.

#### *Electrones de valencia*

Los electrones de valencia son aquellos situados en los orbitales atómicos más externos del átomo, generalmente asociados al nivel de energía más alto del átomo. Estos electrones son muy importantes, puesto que participan en el enlace entre átomos de los agregados atómicos y moleculares.



Algunos átomos que tienen una configuración electrónica estable, debido a que presentan los estados de los niveles más externos completamente llenos. Normalmente, esto corresponde a la ocupación por ocho electrones en los estados *s* y *p* de los niveles más externos, como en el neón, argón y criptón. Estos elementos (*Ne, Ar, Kr* y *He*) son gases inertes o nobles, potencialmente no reactivos. El helio es una excepción, ya que sólo contiene dos electrones (*1s*).

Algunos átomos de los elementos que no tienen llenos los niveles de valencia, adquieren la configuración electrónica estable ionizándose, ganando o perdiendo electrones o compartiendo electrones con otros átomos. Este es el fundamento de algunas reacciones químicas y del enlace atómico de los sólidos.

Los elementos se colocan en la tabla periódica en función de su número atómico y de su configuración electrónica. Hay tantos periodos como niveles energéticos, y cada uno se inicia cuando empieza a llenarse un nuevo nivel. Al colocar la totalidad de los elementos de esta manera quedan en el mismo grupo vertical aquellos con la misma configuración electrónica externa que comprobamos que tienen propiedades semejantes.

En la siguiente figura se muestra la clasificación de los grupos de elementos en la tabla periódica según el tipo de su nivel externo.



Clasificación de los elementos en la tabla según el subnivel externo. Fuente: tomado de Chang, (2010)

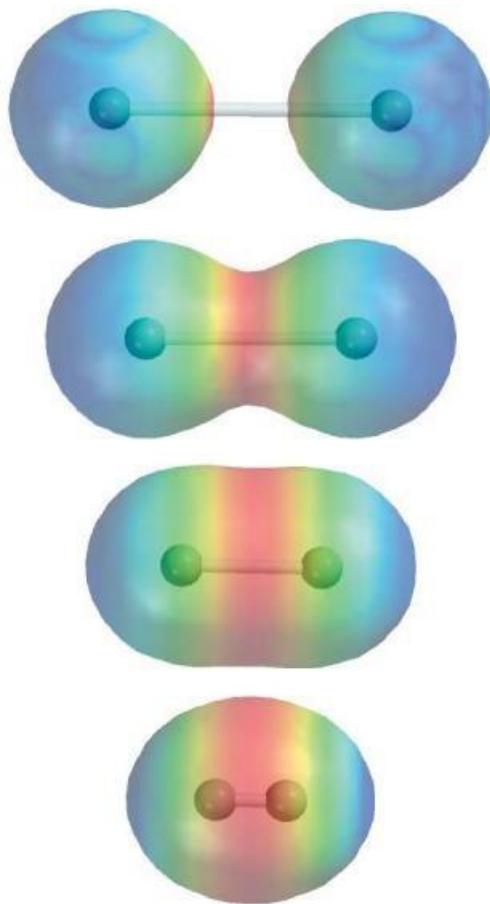
Con esta clasificación, se concluyen las nociones básicas del modelo del átomo y las principales características de los orbitales. Estos principios servirán para entender los fundamentos del enlace atómico que se verá a continuación.



## 2.1.2. Tipos de enlaces

El enlace químico se debe a la existencia de fuerzas atractivas que mantienen unidos los átomos en un compuesto. Es el responsable de la unión estable entre dos o más átomos, y se forma con la transferencia total o parcial de electrones entre ellos. Los electrones de la última capa, los electrones de valencia, son los que se hallan más débilmente ligados a los núcleos de cada átomo, y por ello, son susceptibles de ser atraídos por ambos núcleos, constituyendo así un vínculo de unión entre los átomos.

En la naturaleza, cualquier proceso tiende a estabilizarse de manera espontánea, es decir, evoluciona hasta conseguir un estado de mínima energía. De la misma manera, los átomos se unen formando sustancias compuestas, a fin de rebajar su energía y por tanto aumentar su estabilidad.



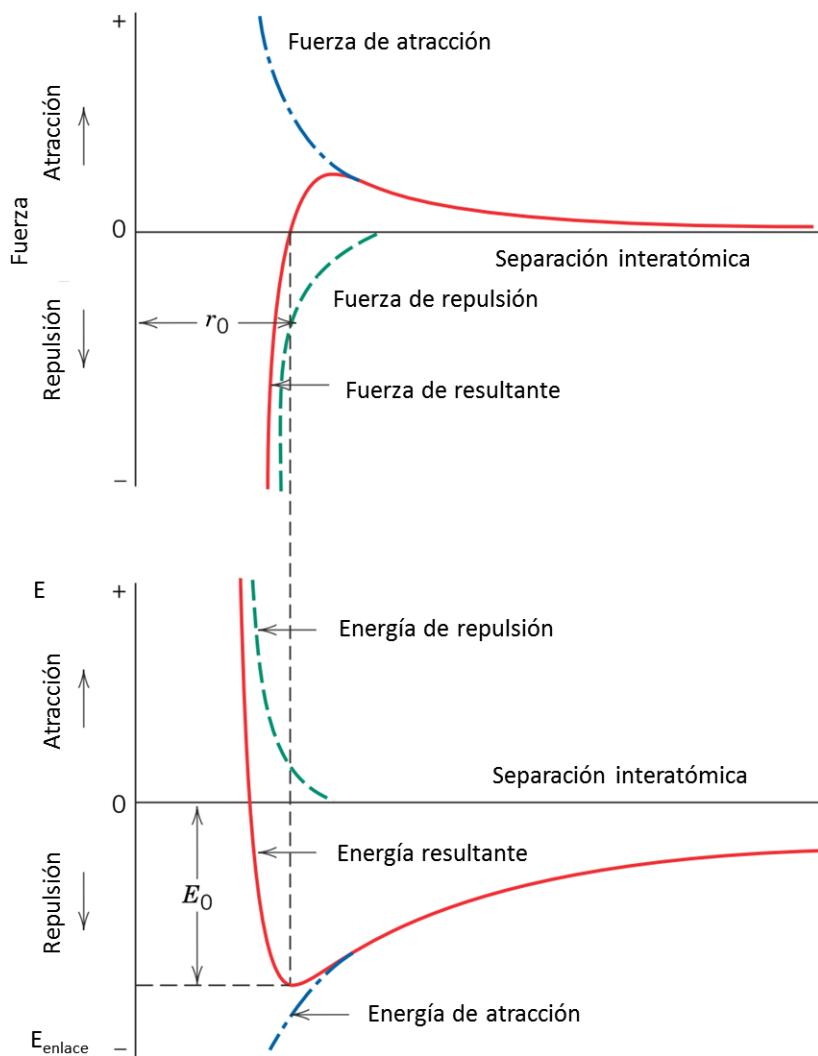
Representación de dos átomos de hidrógeno que se acercan hasta formar la molécula de  $H_2$ .

Fuente: tomado de Chang, (2010).



Si dos átomos están lo suficientemente separados, se puede suponer que no ejercen entre sí ninguna influencia mutua y así, el sistema tiene una energía inicial que puede considerar nula. Si los átomos se van aproximando poco a poco, empiezan a presentarse fuerzas atractivas, de cada núcleo (positivo) sobre la nube electrónica del otro átomo (negativo), lo que produce una disminución energética que estabiliza el sistema.

Conforme disminuye la distancia interatómica, la energía continúa disminuyendo. Sin embargo, a una determinada distancia comienzan a interaccionar las nubes electrónicas entre sí mediante fuerzas repulsivas. Entonces, el sistema se desestabiliza progresivamente al aumentar su energía asintóticamente hacia valores positivos. Al graficar estos resultados, se obtienen la curva de estabilidad energética.



Fuerza y energía con la distancia entre dos átomos aislados. Fuente: tomado de Callister, (2005).



La energía de disociación es la energía necesaria para romper un enlace formado. Si se provee a los átomos enlazados una energía igual o mayor que la  $E_{enlace}$  se consigue separarlos totalmente hasta una distancia tal que no ejerzan interacciones entre sí. Entonces, se puede decir que se ha roto el enlace químico. Existe una determinada distancia internuclear para la que el sistema es más estable, pues es mínima la suma algebraica de las fuerzas atractivas y las repulsivas. A esta distancia se le denomina distancia de enlace ( $d_0$ ) y le corresponde un valor energético mínimo, que es la energía que se desprende en la formación del enlace ( $E_{enlace}$ ). Cuanto más profundo es el mínimo en la gráfica, mayor es la energía desprendida al formarse el enlace y por tanto, mayor es la estabilidad de la molécula. Al aproximarse dos átomos, también puede ocurrir que sus características sean tales que no lleguen a unirse y a formar una molécula estable, entonces se separarán de forma espontánea. Cuando esto sucede, se observa la formación de una curva de inestabilidad.

Los fuertes enlaces primarios, se forman cuando los orbitales externos se transfieren o se comparten entre los átomos. Los enlaces secundarios, más débiles, se forman como resultado de una atracción menos intensa entre las cargas positivas y negativas, pero sin que exista transferencia o compartición de electrones. En este subtema se verá, las distintas posibilidades de formación de enlace, comenzando con el enlace iónico.

### Enlaces interatómicos primarios

#### Enlace iónico

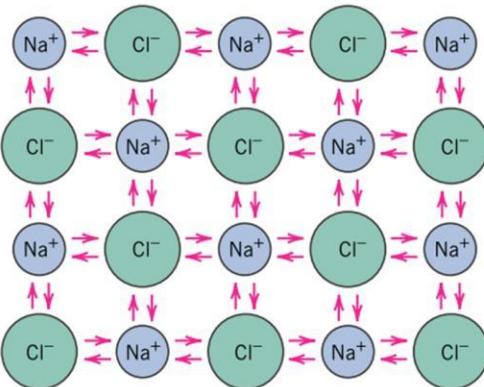
El enlace iónico se produce al unirse un elemento de carácter metálico, con uno no metálico, es decir, situados en los extremos de la tabla periódica. El metal cede fácilmente sus electrones al no metal, que a su vez, es un buen aceptor de electrones. De esta manera, que ambos se transforman en iones, uno positivo y otro negativo, respectivamente. En este proceso todos los átomos adquieren la configuración estable del gas inerte.

El átomo de sodio adquiere la configuración del neón (y carga positiva,  $Na^+$ ) cediendo el único electrón de valencia  $3s$  a un átomo de cloro. Después de esta transferencia electrónica, el ion cloro tiene una carga negativa ( $Cl^{-1}$ ) y una configuración electrónica idéntica a la del argón.

Al existir esta diferencia de cargas, se producen atracciones y repulsiones entre todos los iones positivos y negativos presentes, obteniéndose un compuesto sólido en forma de red cristalina. Un ejemplo común de enlace iónico es el del cloruro de sodio ( $NaCl$ ), en donde el sodio tiene estructura de capa de valencia  $3s^1$  y el cloro  $3s^2 3p^5$ , de manera que para



completar su octeto, el sodio cede el electrón más externo y obtiene estructura de gas noble ( $Na^+ 2s^2 2p^6$ ), mientras que el cloro toma dicho electrón, obteniendo también estructura estable ( $Cl^- 3s^2 3p^6$ ). Las electrovalencias son en este caso +1 y -1, respectivamente. Las sustancias iónicas no se presentan en forma molecular, sino que, a fin de estabilizarse energéticamente, aparecen formando entramados cristalinos, que denominamos redes.



Representación esquemática del enlace iónico en el cloruro de sodio. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Los compuestos iónicos son sólidos y duros a temperatura ambiente, dado que se encuentran en la naturaleza formando redes cristalinas. Sus temperaturas de fusión y ebullición son elevadas. Su solubilidad es buena en disolventes (polares o con separación de cargas eléctricas) que, como el agua, sean capaces de romper las estructuras cristalinas. Los disolventes de tipo orgánico (apolares), por lo general, no son capaces de disolver estos cristales. Dado que los iones permanecen fijos en posiciones determinadas del cristal, su conductividad eléctrica es nula, salvo en el caso de estar disueltos o fundidos, ya que al tener así mucho más libres sus iones será sencillo desplazarlos por medio de un potencial eléctrico, con lo que su conductividad entonces será elevada.

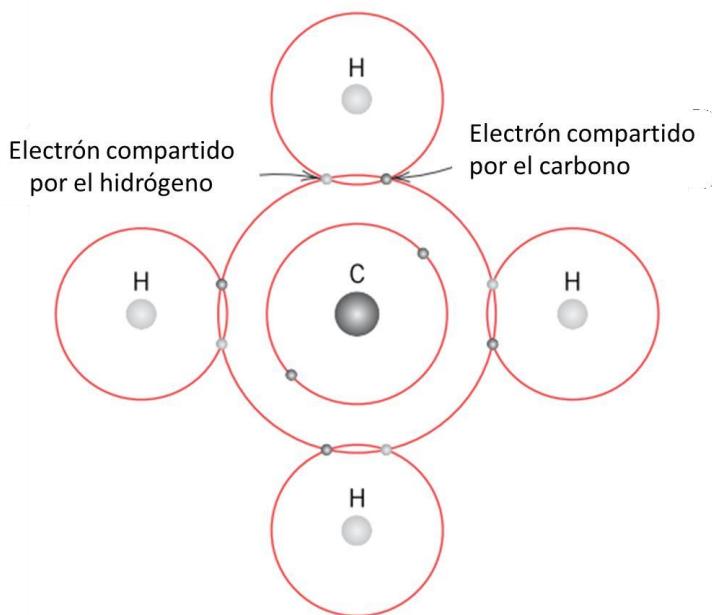
La magnitud del enlace iónico es igual en todas las direcciones alrededor de un ion y se denomina no direccional. Para que un material iónico sea estable es necesario que todos los iones positivos tengan como vecinos más próximos, iones cargados negativamente, y viceversa. El enlace predominante en los materiales cerámicos es iónico. Las energías de enlace son altas, de 600 a 1500  $kJ/mol$  que se refleja en las altas temperaturas de fusión. Los materiales iónicos se caracterizan por la dureza, fragilidad y por ser tanto eléctrica como térmicamente aislantes (Callister, 1995).



### El enlace de tipo covalente

El enlace covalente se produce cuando se unen entre sí dos elementos de carácter no metálico. Sin embargo, también son covalentes las uniones en las que el hidrógeno es el elemento unido al de tipo no metálico. En este enlace, los electrones se comportan entre sí, reduciendo de esta manera su energía y estabilizándose al conseguir estructura de última capa llena. Cada uno de los átomos unidos covalentemente contribuyen al enlace con al menos un electrón. Los electrones compartidos se consideran de ambos átomos. El enlace covalente es direccional, es decir, existe entre átomos específicos y solo en la dirección que hay electrones compartidos.

Por ejemplo, el átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia, mientras que cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno, tiene un solo electrón de valencia. Cada átomo de hidrógeno adquiere la configuración electrónica del Helio ( $He$ ), dos electrones de valencia  $1s$ , ya que comparte un electrón con el átomo de carbono. Así, el carbono tiene ocho electrones, cuatro de los cuales son los electrones adicionales compartidos, uno de cada hidrógeno.



Representación del enlace covalente de una molécula de metano ( $CH_4$ ). Fuente: tomado de Callister (2005).

El número de enlaces covalentes posibles para un átomo particular depende del número de electrones de valencia. Para  $N$  electrones de valencia, un átomo puede enlazarse covalentemente, como máximo, con  $8 - N$  átomos. Por ejemplo, para el cloro  $N = 7$  y por tanto, un átomo de cloro puede enlazarse con un solo átomo, como en la molécula de  $Cl_2$ .



Análogamente para el carbono  $N = 4$ , por lo que cada átomo de carbono tiene cuatro electrones para compartir. Los enlaces covalentes pueden ser muy fuertes, como en el caso del diamante, que es un material muy duro y tiene una temperatura de fusión muy elevada,  $T_f > 3550^\circ C$ , pero también pueden ser muy débiles, como es el caso de los enlaces del bismuto, que funde a  $270^\circ C$ .

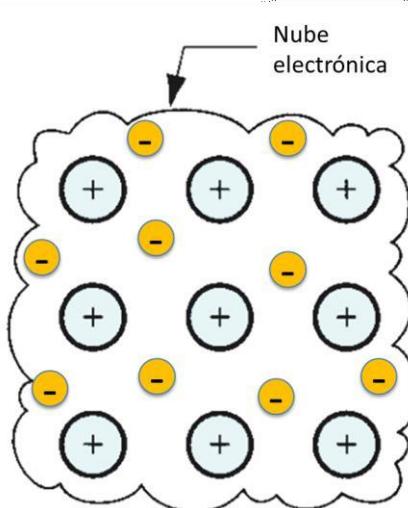
Otro ejemplo es la molécula de oxígeno ( $O_2$ ). Está formada por dos átomos de oxígeno cuyas capa de valencia tienen una estructura  $3s^2 3p^4$ , es decir, les faltan dos electrones para conseguir el octeto, por lo que, cada átomo cede dos de los suyos, de manera que se forman dos enlaces entre ellos o, lo que es lo mismo, uno doble.

Este tipo de enlace es característico de los materiales poliméricos, en los cuales, la estructura molecular es una larga cadena de átomos de carbono enlazados covalentemente entre sí mediante dos de los cuatro enlaces disponibles por átomo. Los dos enlaces restantes normalmente participan en la unión covalente con otros átomos.

Las sustancias covalentes pueden presentarse en forma molecular o de redes, de manera que las propiedades que presentan son muy diferentes. En las sustancias moleculares, los átomos están unidos formando moléculas, que a temperatura ambiente pueden hallarse en estado gaseoso ( $O_2, H_2, N_2, CH_4, NH_3, HCl, SO_2, NO_2$ , etc.), líquido ( $H_2O, Br_2$ , etanol, ácido acético, benceno, etc.) o sólido (naftaleno, glucosa, etc.). Sus temperaturas de fusión y ebullición no son muy elevadas. Algunas sustancias covalentes también pueden hallarse en forma de redes que son macroestructuras de átomos enlazados covalentemente. Se trata de cristales constituidos por un número muy elevado de átomos iguales o distintos unidos entre sí. Ejemplos de esto son las redes formadas por átomos de carbono o de silicio. El primero se presenta en forma de diamante o como grafito. El segundo constituye la sílice ( $SiO_2$ ), que forma minerales como cuarzo, ópalo, entre otros., e incluso la arena de las playas. Estos compuestos tienen altos puntos de fusión y ebullición, son duros, malos conductores de la electricidad e insolubles en general.

#### *El enlace de tipo metálico*

Los metales y aleaciones presentan enlace metálico. Los materiales metálicos tienen uno, dos o tres electrones de valencia. Estos electrones no pertenecen a ningún átomo en particular y son más o menos libres de circular a través de todo el metal. Se puede interpretar que pertenecen al metal, formando una nube de electrones.

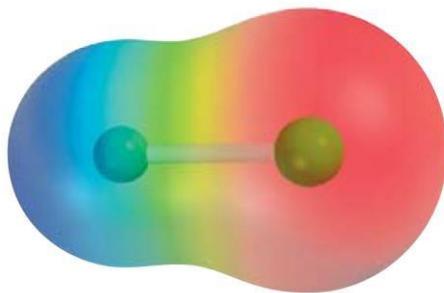


Representación del enlace metálico. Fuente: tomado de Groover (2010).

El núcleo y los electrones que no son de valencia forman cationes, que poseen una carga positiva igual al total de electrones de valencia por átomo. Los electrones libres contrarrestan las fuerzas repulsivas generadas entre cationes (cargados positivamente). En consecuencia el enlace metálico tiene carácter no direccional. Los electrones libres actúan como elemento de unión de los iones cargados positivamente. El enlace generado puede ser fuerte o débil, los valores de energía van desde  $68 \text{ kJ/mol}$  para el mercurio a  $850 \text{ kJ/mol}$  para el tungsteno. Los metales son sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio, y sus puntos de fusión varían notablemente, por ejemplo para el mercurio y tungsteno son  $-39$  y  $3410^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estos materiales, debido a los electrones libres, son buenos conductores de la electricidad y del calor.

### Enlaces secundarios

Los enlaces secundarios, son débiles en comparación con los primarios. En realidad, existen enlaces secundarios entre todas las moléculas, pero pueden pasar inadvertidos si ocurre alguno de los tres tipos de enlaces primarios. Las fuerzas de estos enlaces surgen de los dipolos atómicos o moleculares. Cuando se enlazan dos átomos diferentes, se produce una distorsión en la distribución de carga electrónica en el espacio, que aumenta en las cercanías del átomo más electronegativo y disminuye, por tanto, alrededor del otro. Es por ello que, se crea un exceso de carga negativa en el primero y un defecto en el segundo, de esta manera surgen dos polos eléctricos. En la siguiente figura se muestra la distribución electrónica molécula del ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ). La zona roja representa la región más rica en electrones y la azul la más deficiente.



Representación de la distribución de densidad electrónica en la molécula HF. Fuente: tomado de Chang, (2010).

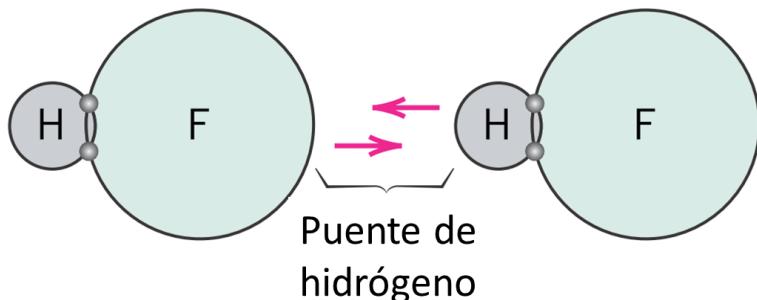
Cuando estas moléculas se encuentran cerca unas de las otras, se ejercen entre sí fuerzas de atracción debido a los polos que existen en ellas. El enlace es el resultado de la atracción entre el extremo positivo de un dipolo y la región negativa del vecino. Las energías características de enlace son del orden de  $10 \text{ kJ/mol}$  (Callister, 1995).

Estos tipos de enlaces, son más evidentes en los gases inertes, que tienen configuración electrónica estable, y, además, entre moléculas cuyos átomos están unidos covalentemente. Estas fuerzas intermoleculares pueden ser, principalmente, de dos tipos: puente de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.

#### *Puente de hidrógeno*

Se produce entre moléculas que contienen hidrógeno ( $H$ ) y un átomo muy electronegativo. En estos casos, el elemento que está unido al hidrógeno, atrae gran parte de la carga del enlace que los mantiene unidos, cargándose negativamente y provocando la aparición de una cierta carga positiva sobre el hidrógeno. Se crea así, el enlace polar que permite a las moléculas unirse entre sí por atracción electrostática.

Tiene lugar entre moléculas con el hidrógeno unido covalentemente al flúor (como en el  $HF$ ), al oxígeno (como en el  $H_2O$ ) y al nitrógeno (como en el  $NH_3$ ). Para cada enlace  $H - F$ ,  $H - O$  o  $N - H$ , el electrón solitario del hidrógeno es compartido con otro átomo. De este modo, el extremo hidrógeno del enlace es esencialmente un simple protón cargado positivamente, sin electrones que lo apantallen. El extremo de la molécula más cargado positivamente es capaz de generar una elevada fuerza de atracción con el extremo negativo de una molécula adyacente. La magnitud del enlace por puente de hidrógeno es, generalmente, mayor que la asociada a otros tipos de enlaces secundarios y puede llegar hasta  $51 \text{ kJ/mol}$ . A consecuencia del enlace por puente de hidrógeno, las temperaturas de fusión y ebullición del fluoruro de hidrógeno ( $HF$ ) y del agua  $H_2O$  son normalmente altas, comparadas con sus pesos moleculares.



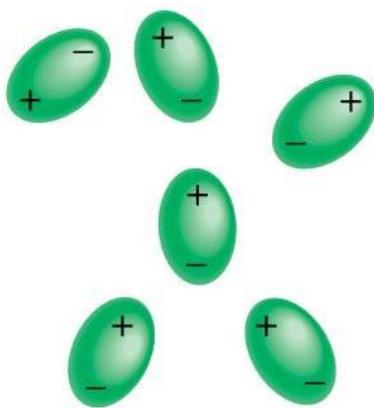
Representación esquemática del puente de hidrógeno en el floururo de hidrógeno ( $HF$ ).

Fuente: tomado de Chang, (2010).

Los compuestos que sufren estas interacciones presentan anomalías en sus puntos de fusión y ebullición y, por tanto, en su estado físico a temperatura ambiente. Un ejemplo típico es el del  $H_2O$ . Esto solo se puede explicar por la energía adicional, que es preciso comunicar a las moléculas de agua para romper sus fuertes asociaciones electrostáticas intermoleculares de puente de hidrógeno, a fin de hacerlas pasar al estado gaseoso.

#### *Fuerzas de Van der Waals*

Las fuerzas de Van der Waals, son fuerzas de tipo electrostático pero son más débiles que los puentes de hidrógeno. Estos enlaces polares unen a aquellas moléculas que no están unidas por puentes de hidrógeno. Los dipolos existentes en ellas pueden interaccionar dando lugar a uniones débiles.



Interacción de los dipolos de átomos o moléculas. Fuente: tomado de Chang, (2010).

En las moléculas apolares, la movilidad de las nubes electrónicas produce dipolos instantáneos. Esto sucede debido a que todos los átomos están vibrando constantemente



y pueden causar distorsiones instantáneas en la simetría eléctrica de los átomos y moléculas, creando pequeños dipolos eléctricos. A su vez, los dipolos suelen desplazar la distribución electrónica de átomos o moléculas próximas y generar otro dipolo que luego se enlaza débilmente al primero. Estas fuerzas atractivas que se originan entre gran número de átomos o moléculas son temporales y su magnitud fluctúa con el tiempo. Este tipo de enlace es el responsable de la condensación y, a veces, de la solidificación de los gases inertes y de otras moléculas eléctricamente neutras y simétricas, tales como  $H_2$  y  $Cl_2$ . En aquellos materiales en los cuales predominan enlaces debidos a dipolos inducidos, las temperaturas de fusión y ebullición son extremadamente bajas; son los enlaces intermoleculares más débiles.

### Moléculas

Finalmente, se abordará el concepto de molécula en términos de los materiales sólidos. Una molécula puede definirse como un grupo de átomos unidos entre sí por enlaces primarios. En los estados sólido y líquido condensado, los enlaces entre moléculas son secundarios débiles. Por consiguiente, los materiales moleculares tienen temperaturas de fusión y de ebullición relativamente bajas. Muchos de ellos, los que están constituidos por pequeñas moléculas de pocos átomos, son gases a temperatura y presión ambiental. Por otro lado, muchos de los modernos polímeros, materiales compuestos de moléculas extremadamente grandes, existen como sólidos. Algunas de sus propiedades dependen fuertemente de la presencia de enlaces secundarios de Van der Waals y enlaces por puente de hidrógeno.

Con este tema finaliza la revisión de los conceptos básicos de la estructura química de los materiales, los cuales son fundamentales para abordar los temas siguientes.



## 2.2. Estructuras

Ya se han descrito los enlaces atómicos determinados por la configuración electrónica de los átomos individuales. Ahora se estudiará el siguiente nivel de la estructura de los materiales, es decir, la disposición adoptada por los átomos en el estado sólido. En este contexto se introducen los conceptos de cristalinidad y no cristalinidad. En los sólidos cristalinos se presenta la noción de estructura cristalina en términos de la celda unidad. Se detallan las tres estructuras cristalinas más frecuentes en los metales en función de planos y direcciones cristalográficas. Se consideran los materiales como monocrystalinos, policristalinos y no cristalinos.

### 2.2.1 Estructuras cristalinas

Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan los átomos o iones, unos respecto de otros. En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas, es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual, cada átomo está enlazado con su vecino más próximo.

Antes de iniciar la descripción de la estructura cristalina de los materiales, es importante conocer la estructura de bandas que presentan los materiales y que son esenciales en el entendimiento de las propiedades de los materiales.

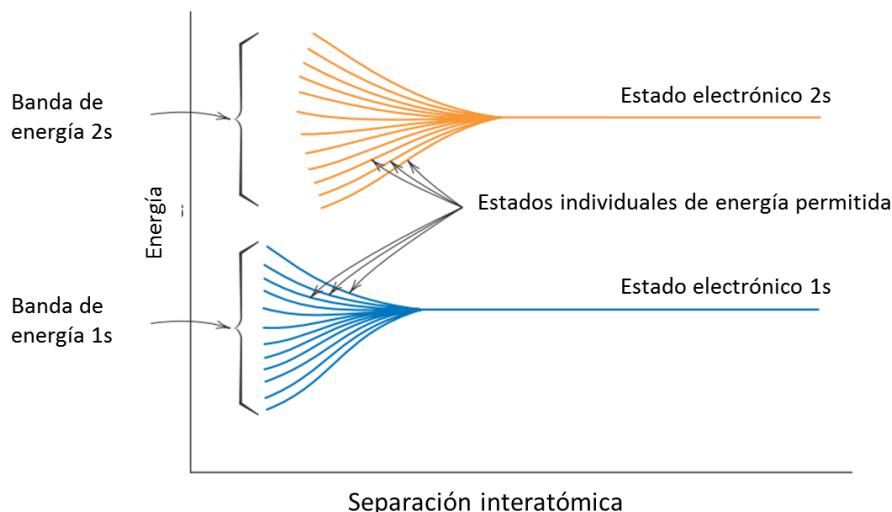
#### *Estructura de bandas de energía de los sólidos*

En los conductores, semiconductores y en muchos materiales aislantes, solo existe la conducción electrónica, por lo que la magnitud de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del número de electrones capaces de participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones son acelerados por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que pueden participar en la conducción eléctrica en un determinado material, están relacionados con la distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos y como están ocupados por electrones.

Ya se ha visto en el tema de enlace, que si los átomos se van aproximando poco a poco, empiezan a presentarse fuerzas de cada núcleo sobre los electrones del otro átomo. Esta perturbación, provoca que cada nivel de energía del átomo se divida o desdoble en una



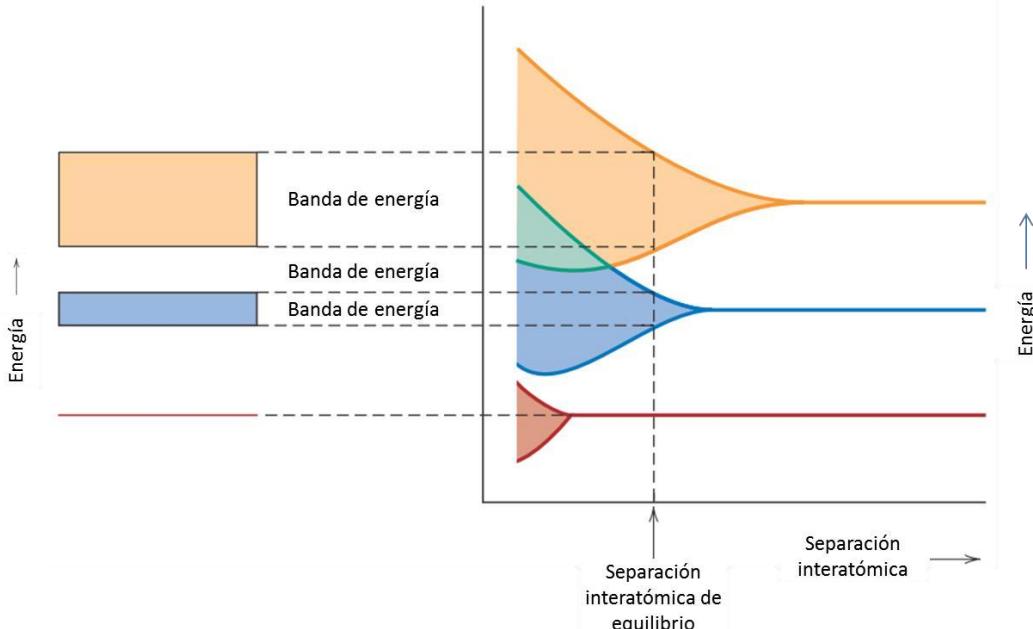
serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que éstos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se aproximan. Estos estados forman la llamada banda de energía de los electrones, como se muestra en la siguiente figura:



Representación energía de los electrones. Fuente: tomado de Callister, (2005)

Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, y la diferencia de energía entre estados es muy pequeña. La formación de bandas no puede ocurrir para los niveles cercanos al núcleo.

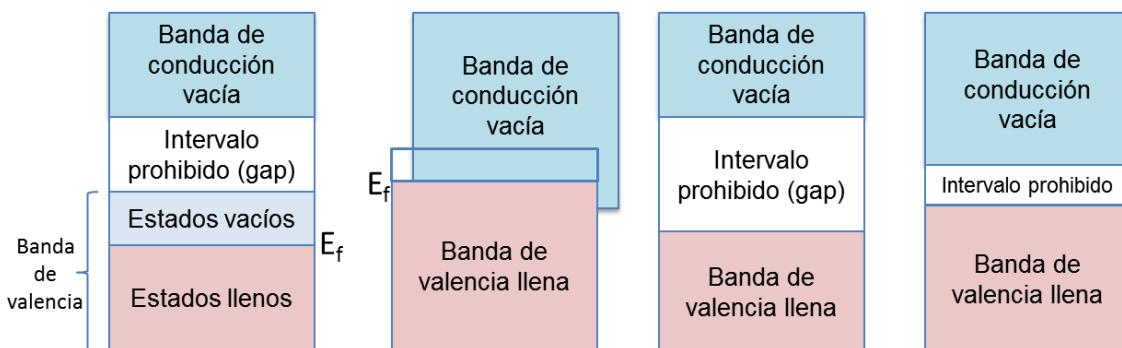
Pueden producirse intervalos prohibidos entre bandas de energía. Esto significa que los estados de estos intervalos no pueden ser ocupados por electrones. En la siguiente figura se muestra una representación de las estructuras de bandas de energía de los electrones en la separación interatómica de equilibrio.



Representación de la estructura de bandas en la separación de equilibrio. Fuente: tomado de Callister, (2005)

Pueden existir bandas vacías y bandas que estén solo parcialmente llenas. Las propiedades eléctricas de un material sólido, son consecuencia de su estructura electrónica de bandas. Es decir, debido a la distribución de las bandas y de la manera como son llenada por los electrones.

La banda que contiene los electrones con mayor energía, se denomina *banda de valencia*, debido a que contiene a los electrones de valencia. La banda de conducción es la banda de energía siguiente, la cual a menudo no tiene electrones. A una temperatura de 0K, existen cuatro tipos de estructuras de bandas de energía como se muestran en la siguiente figura.



Tipos de estructuras de bandas en sólidos. Fuente: tomado de Callister, (2005).



En la primera, la banda de valencia está parcialmente llena de electrones. La energía de Fermi ( $E_f$ ), corresponde al estado de más alta energía a una temperatura de 0K. Este tipo de estructura de banda está presente en algunos metales, en particular aquellos que tienen solo un electrón de valencia  $s$ .

En la segunda, también presente en los metates, tiene la banda de valencia llena, pero se solapa con la banda de conducción.

En los últimos dos tipos, todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones. Sin embargo, no existe solapamiento con la banda de conducción vacía, originando un intervalo prohibido de energía.

Para materiales muy puros, los electrones no tienen energías en este intervalo. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas, reside en la magnitud del intervalo prohibido de energía. Para los materiales aislantes, el intervalo prohibido es relativamente grande, mientras que para los semiconductores es pequeño. La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro.

Los electrones que participan en el proceso de conducción, son los que tienen energías mayores a la energía de Fermi, y son los llamados electrones libres.

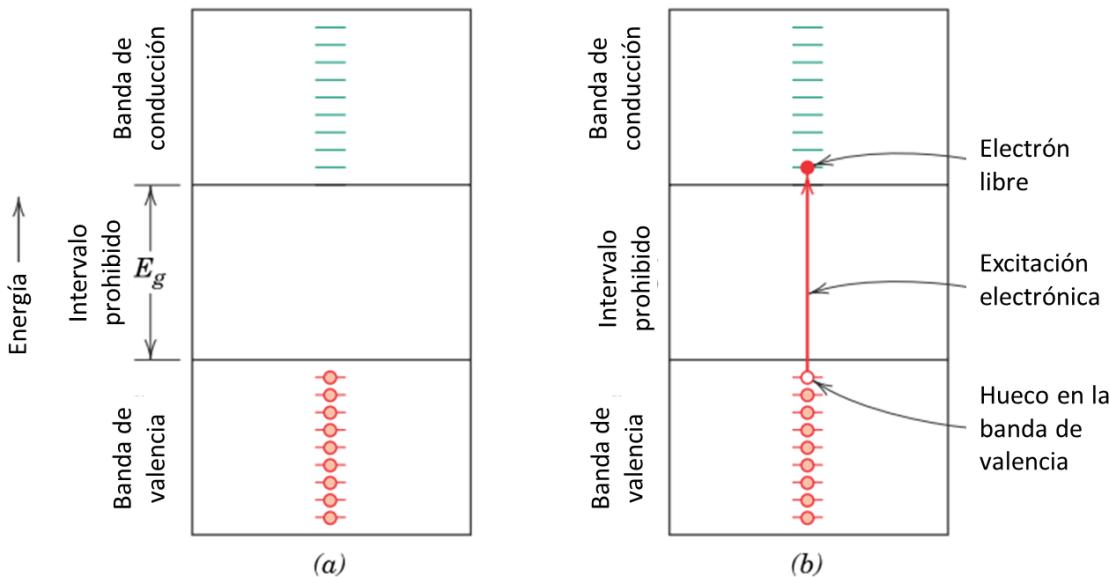
En los semiconductores y aislantes se encuentra otra entidad de electrónica cargada denominada *hueco*, la cual es una deficiencia de electrones. Tienen energías menores que  $E_f$  y también participan en la conducción electrónica. Es decir, la conductividad eléctrica es una función directa del número de electrones libres y huecos. Además, la distinción entre conductores y no conductores recae en el número de electrones libres y huecos transportadores de carga.

Para que un electrón llegue a ser libre, debe ser excitado o promovido hacia uno de los estados de energía vacíos y disponibles por encima de  $E_f$ . Para metales (dos primeros), existen estados de energía vacíos contiguos al nivel ocupado de mayor energía ( $E_f$ ). Por tanto, se requiere poca energía para promover electrones los niveles bajos de energía.

En el caso de los aislantes y semiconductores, no existen estados vacíos adyacentes al máximo de la banda de valencia. Para hacerse libres, los electrones deben superar un intervalo prohibido de energía para acceder a los primeros estados de energía de la banda de conducción. Esto es posible únicamente si se suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia entre estos dos estados, que es aproximadamente igual a la energía del intervalo prohibido ( $E_g$ ). En la siguiente figura se muestran los estados



ocupados para un semiconductor o aislante, antes y después de la excitación electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción.



Excitación electrónica de materiales semiconductores o aislantes. Fuente: tomado de Callister, (2005)

En muchos materiales este intervalo prohibido tiene un ancho de varios electronvoltios. El número de electrones excitados térmicamente (por energía calorífica) a la banda de conducción depende del intervalo prohibido de energía, así como de la temperatura. A una temperatura dada, cuanto mayor es  $E_g$ , menor es la probabilidad de que un electrón de valencia pase a un estado energético dentro de la banda de conducción, lo cual resulta en un número menor de electrones de conducción, o bien menor es la conductividad eléctrica. Por consiguiente, la diferencia entre semiconductores y aislantes reside en el valor del intervalo prohibido. En el caso de semiconductores es pequeño, mientras que en los materiales aislantes es relativamente grande.

### Estructura cristalina

Los fundamentos de la geometría cristalina son comunes a todos los materiales cristalinos. Cada una de las miles de estructuras cristalinas encontradas en materiales naturales y sintéticos se puede clasificar dentro de unos pocos sistemas y redes.

Las estructuras cristalinas de la mayoría de los metales pertenecen a uno de tres tipos relativamente sencillos de estructuras. Los compuestos cerámicos, tienen una amplia variedad de composiciones químicas, por lo que, también presentan una amplia variedad de estructuras cristalinas. Algunas son relativamente sencillas pero otras, como las de los



silicatos, son muy complejas. Los polímeros, de manera similar a los cerámicos y en particular a los vidrios, son estructuras cristalinas complejas. Los semiconductores elementales, como el silicio, poseen una estructura característica, mientras que los semiconductores compuestos, tienen estructuras similares a las de los compuestos cerámicos más sencillos (Shackelford, 2005).

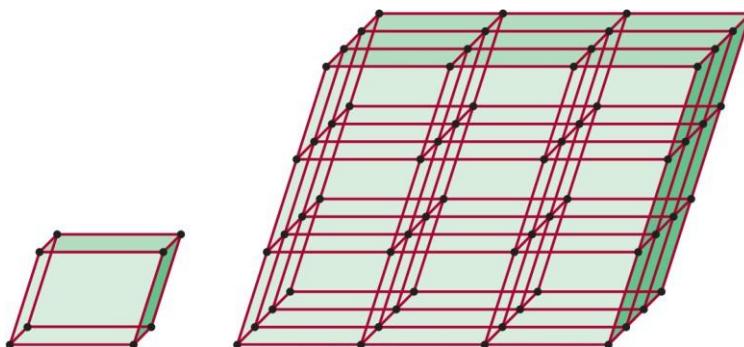
La mayoría de los sólidos son cristalinos, con átomos ordenados de manera regular. Poseen *orden lejano*, debido a que la regularidad se puede extender a lo largo de todo el cristal. En contraste, los materiales amorfos, como el vidrio y la cera, carecen de un orden de largo alcance, pero poseen el denominado orden cercano, donde el entorno local de cada átomo es similar al de otros átomos equivalentes, pero esta regularidad no persiste a distancias apreciables. Los líquidos tienen un orden cercano, pero no lejano. Los gases no presentan ni el orden lejano ni el cercano (Poole, 2007).

Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material, es decir, de la ordenación espacial de átomos, iones y moléculas. Hay un número muy grande de estructuras cristalinas que tienen un orden atómico de largo alcance. Estas estructuras varían desde las simples de los metales, a las complejas de los materiales cerámicos y poliméricos.

Al describir la estructura cristalina se consideran los átomos o iones como esferas sólidas con diámetros muy bien definidos. Es el denominado modelo atómico de esferas rígidas, en el cual, las esferas representan átomos macizos en contacto. En el contexto de las estructuras cristalinas a menudo se utiliza la palabra red, en este sentido red significa disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos o moléculas (centros de las esferas).

### Celda unidad

El orden atómico de los sólidos cristalinos indica que grupos de pocos átomos forman un patrón que se repite en el espacio. Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en las pequeñas entidades que se repiten, llamadas celdas unidad. La celda unidad de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas.

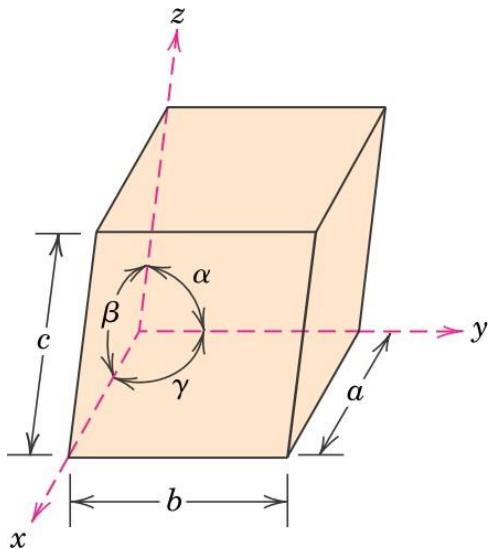


Celda unidad y estructura cristalina. Fuente: tomado de Chang, (2010).

La celda unidad se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que las posiciones de los átomos en el cristal se puedan representar desplazando a distancias discretas la celda unidad a lo largo de los ejes. De este modo, la celda unidad es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella. Para definir algunas estructuras cristalinas es necesario establecer más de una celda unidad, sin embargo, generalmente se usa la celda unidad que tiene el mayor nivel de simetría geométrica.

### Sistemas cristalinos

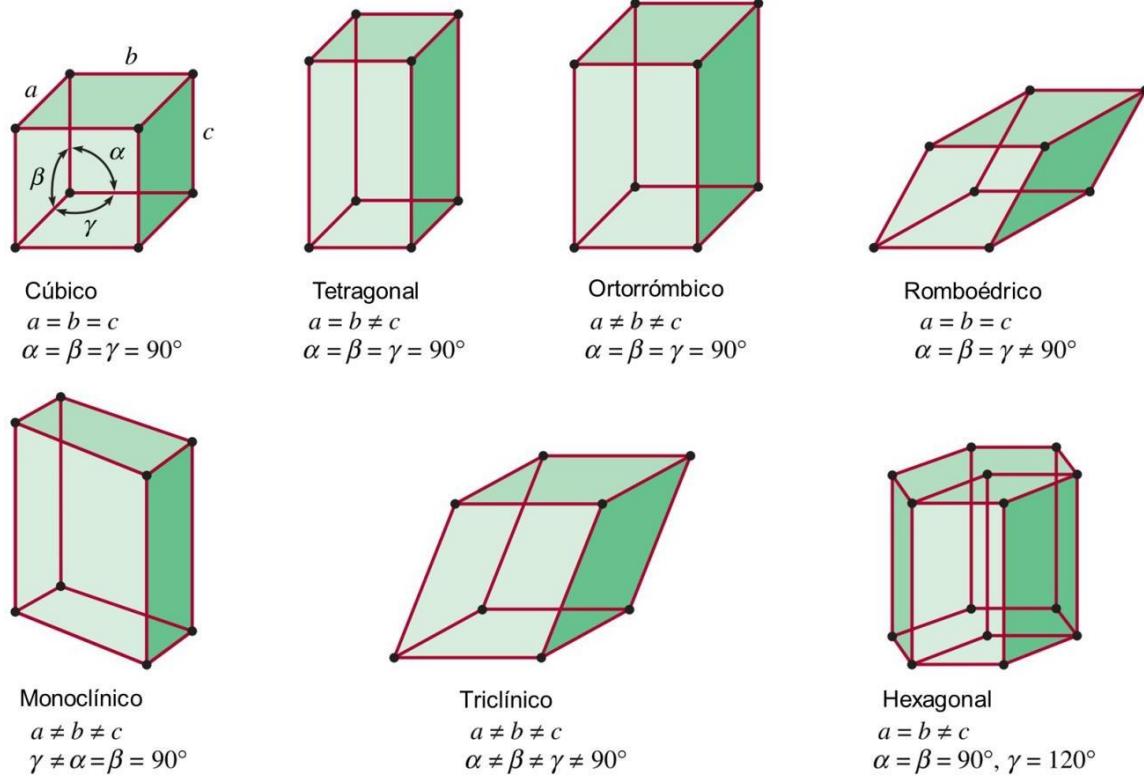
Existen muchas estructuras cristalinas diferentes, que se pueden clasificar en grupos de acuerdo con las configuraciones de la celda unidad y/o la disposición atómica. Uno de estos esquemas se basa en la geometría de la celda unidad, es decir, la forma del paralelepípedo sin tener en cuenta la posición de los átomos en la celda. Se establece un sistema  $x$ ,  $y$  y  $z$  de coordenadas cuyo origen coincide con un vértice de la celda. Los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  coinciden con las aristas del paralelepípedo que salen de este vértice, como se muestra en la figura:



Celda unidad. Fuente: tomado de Callister, (2005)

La geometría de la celda unidad se define en función de seis parámetros: la longitud de tres aristas  $a$ ,  $b$  y  $c$  y los tres ángulos interaxiales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Estos ángulos se denominan parámetros de red de una estructura cristalina. En este aspecto hay siete diferentes combinaciones de  $a$ ,  $b$  y  $c$  y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que representan otros tantos sistemas cristalinos.

Estos siete sistemas cristalinos son el cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclínico y triclínico. En la siguiente tabla, se muestran las relaciones entre parámetros de red y se esquematizan las celdas unidad.

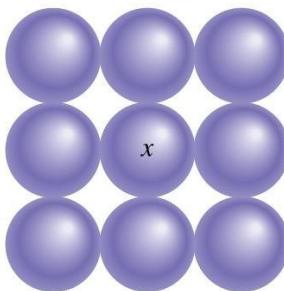


Sistemas cristalinos. Fuente: tomado de Chang, (2010).

El sistema cúbico con  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  tiene el mayor grado de simetría. La simetría desaparece en el sistema triclinico ya que  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

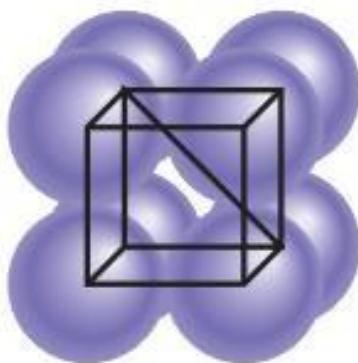
### *Estructuras cristalinas compactas*

Los requerimientos geométricos generales para que se forme un cristal se entienden mejor si se analizan las distintas formas en que se pueden empacar varias esferas idénticas (por ejemplo, las pelotas de ping-pong) para formar una estructura tridimensional ordenada. La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final. En el caso más simple, una capa de esferas se puede distribuir como se muestra en la figura.



Vista superior de una capa de esferas. Fuente: tomado de Chang, (2010).

La estructura tridimensional, se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta capa, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa inferior. Este procedimiento se repite para generar muchas capas como las de un cristal. En la figura, la esfera marcada con una  $x$ , está en contacto con otras cuatro esferas en su misma capa, una esfera en la capa superior y una esfera en la capa inferior. Una esfera acomodada tiene un número de coordinación de 6 porque tiene seis vecinos próximos. El número de coordinación, se define como el número de átomos o iones que rodean a un átomo o ion en una red cristalina. Su magnitud es una medida de qué tan compactas están empacadas las esferas. Cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en este tipo distribución de esferas es la celda cúbica simple (*scc*).

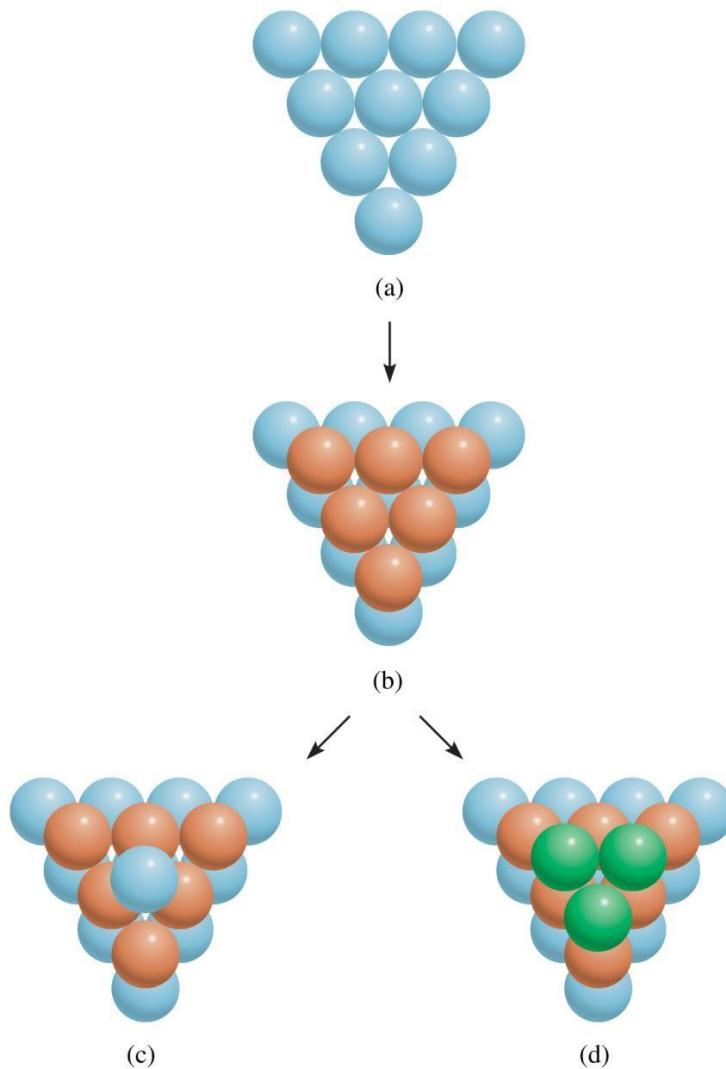


Celda cúbica simple. Fuente: tomado de Chang, (2010).

En las celdas cúbicas simple *scc* y centrada en el cuerpo *bcc*, hay más espacio vacío que en la celda cúbica centrada en las caras. El arreglo más eficiente de las esferas, denominado empaquetamiento compacto, se inicia con la primera estructura que se observa en la siguiente figura, que se llamará capa *A*. Examinando la única esfera encerrada, se ve claramente que la rodean seis vecinas próximas en la capa. En la segunda capa, que se llamará *B*, las esferas se empacan en los huecos que quedan entre



las esferas de la primera capa, de manera que todas las esferas están lo más juntas posible. Hay dos formas en que la tercera capa de esferas puede cubrir a la segunda capa para hacer más compacto el empaquetamiento. Las esferas se pueden acomodar en los huecos, de tal modo que cada esfera de la tercera capa quede directamente sobre una esfera de la primera capa. Dado que no hay diferencia entre la distribución de la primera y tercera capas, a la tercera capa también se le llama capa A. De manera alternativa, es posible que las esferas de la tercera capa se acomoden en los huecos que están directamente sobre la primera capa de esferas. En este caso, a esta tercera capa se le denomina capa C. La siguiente figura muestra las estructuras que resultan de estos dos arreglos.



Empaquetamientos, visto desde arriba. Fuente: tomado de Chang, (2010)

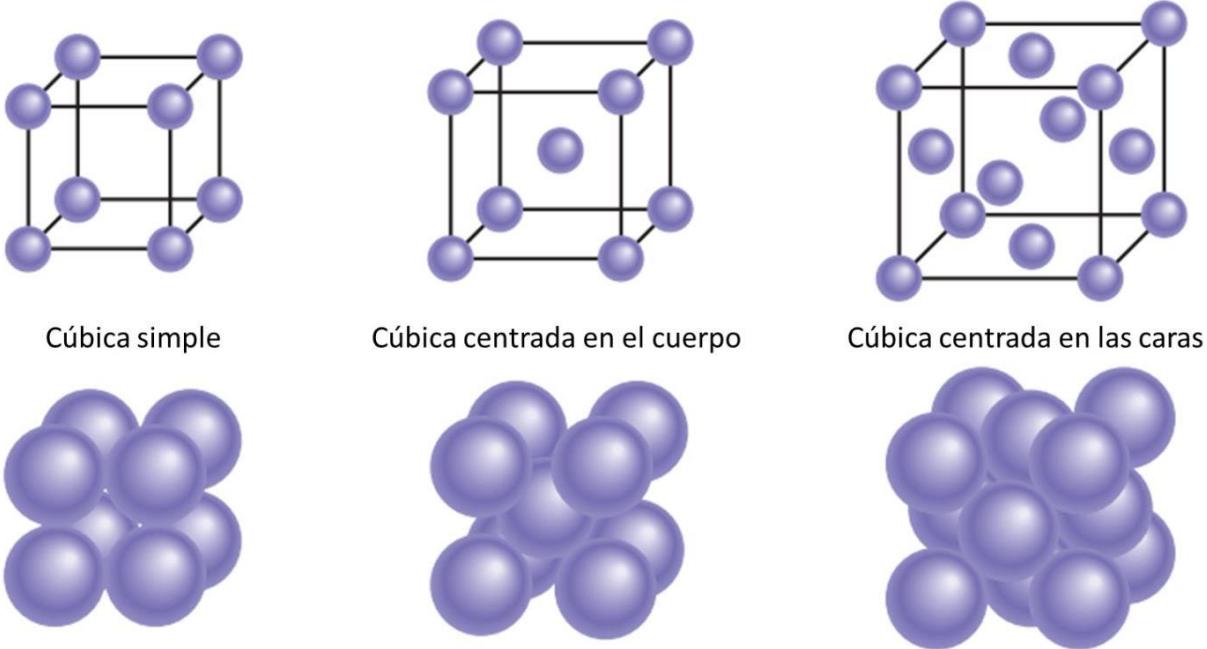


El arreglo *ABA* se conoce como estructura hexagonal compacta (*hcp*), y el arreglo *ABC* es el de una estructura cúbica compacta (*fcc*), que corresponde al cubo centrado en las caras antes descrito.

La diferencia entre *fcc* y *hcp* radica en la colocación del tercer plano compacto. En la estructura *hcp* las esferas de cada una de las otras capas ocupan la misma posición vertical (*ABABAB* ...), en tanto que en la estructura *fcc* las esferas de cada cuarta capa ocupan la misma posición vertical (*ABCABC* ...). Cada esfera de ambas estructuras tiene un número de coordinación de 12, es decir, cada esfera está en contacto con seis esferas de su propia capa, tres de la capa de arriba y tres de la capa de abajo. Las estructuras *hcp* y *fcc* representan la forma más eficiente de empaquetamiento de átomos o esferas de igual tamaño, por lo que, no es posible aumentar el número de coordinación más allá de 12.

Muchos metales y gases nobles, que son monoatómicos, forman cristales con estructuras *hcp* o *fcp*. Por ejemplo, los átomos de magnesio, titanio y zinc cristalizan como una estructura *hcp*, en tanto que el aluminio, níquel y plata cristalizan en la distribución *fcp*. Todos los gases nobles sólidos tienen la estructura *fcp*, con excepción del helio que cristaliza en la estructura *hcp*. Es natural preguntarse por qué un conjunto de sustancias relacionadas, como los metales de transición o los gases nobles, forman estructuras cristalinas distintas. La respuesta se encuentra en la estabilidad relativa de una estructura cristalina particular, la cual, está determinada por las fuerzas intermoleculares. Así, el magnesio metálico tiene la estructura *hcp* porque esta distribución de átomos de *Mg* le da mayor estabilidad al sólido.

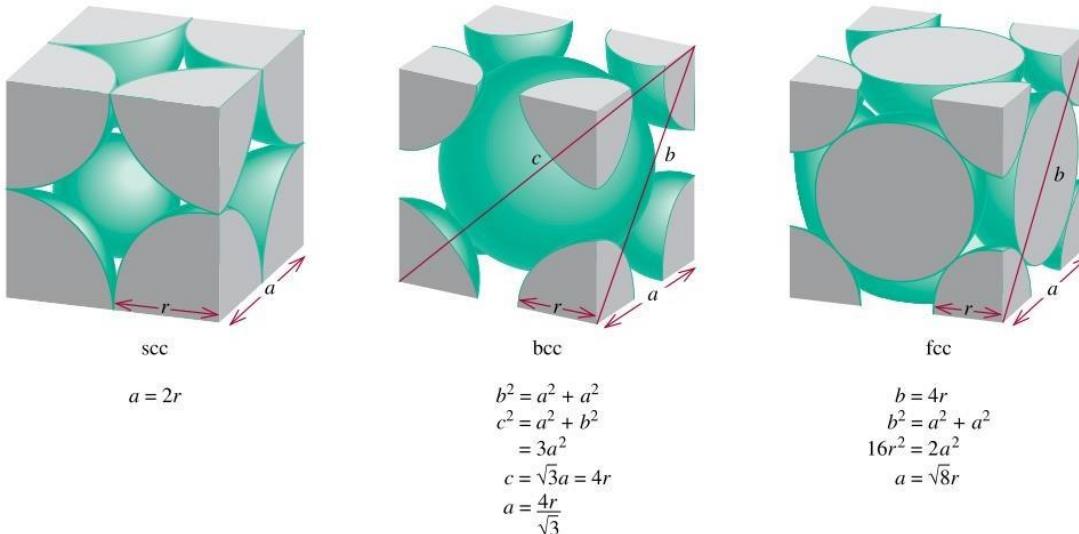
La distribución *bcc* se distingue de un cubo simple en que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa, mientras que la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa. Cada esfera de esta estructura tiene un número de coordinación de 8, es decir, cada una está en contacto con cuatro esferas de la capa superior y cuatro de la capa inferior. En la parte inferior de la siguiente figura, se muestra el modelo de esferas rígidas de las celdas unidad y en la parte superior se muestran los centros de los átomos mediante pequeños círculos, lo que origina una mejor perspectiva de las posiciones de los átomos.



Tipos de celdas cúbicas. Fuente: tomado de Chang, (2010).

Dado que cada celda unitaria de un sólido cristalino colinda con otras celdas unitarias, la mayoría de los átomos de la celda se comparten con las celdas vecinas. Por ejemplo, en todos los tipos de celdas cúbicas cada átomo del vértice pertenece a ocho celdas unitarias. Un átomo centrado en las caras es compartido por dos celdas unitarias.

Puesto que cada esfera del vértice es compartida por ocho celdas unitarias y hay ocho vértices en un cubo, dentro de una celda cúbica simple habrá el equivalente a una sola esfera completa. Una celda cúbica centrada en el cuerpo contiene el equivalente a dos esferas completas, una en el centro y ocho esferas compartidas en las esquinas. Una celda cúbica centrada en las caras contiene cuatro esferas completas, tres de los seis átomos centrados en las caras y una de las ocho esferas compartidas en los vértices.



Partes de las esferas dentro de las celdas unidad. Relaciones entre parámetros. Fuente: tomado de Chang, (2010).

Dos características importantes de la estructura cristalina son el número de coordinación y el factor de empaquetamiento atómico (*FEA*), que se calcula como la fracción de volumen de las esferas rígidas en una celda unidad en el modelo atómico de las esferas rígidas:

$$FEA = \frac{\text{volumen de átomos en la una celda unidad}}{\text{volumen total de la celda}}$$

### 2.2.2. Materiales cristalinos y no cristalinos

Una vez conocidos los conceptos fundamentales, es posible, describir sistemáticamente las principales estructuras cristalinas asociadas a los principales materiales.

#### Materiales cristalinos

##### Monocristales

Cuando la disposición atómica de un sólido cristalino es perfecta, sin interrupciones, a lo largo de toda la muestra, el resultado es un monocristal. Todas las celdas unidad están entrelazadas o unidas del mismo modo y tienen la misma dirección.

Los monocristales existen en la naturaleza, pero también se pueden generar artificialmente. Por lo general, el crecimiento artificial es difícil, debido el medio se debe



controlar cuidadosamente. Si los extremos de un monocristal crecen sin impedimentos externos, el cristal adquiere una forma geométrica regular con caras planas, como las que presentan algunas piedras preciosas. La forma refleja la estructura cristalina (Callister, 1995).

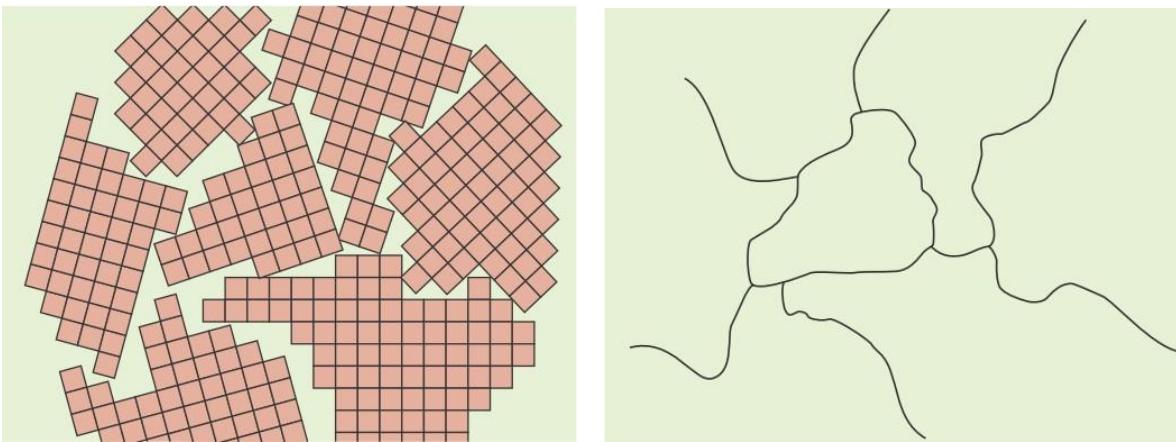


Monocristal. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Los monocristales son de gran importancia en la tecnología, sobre todo en microelectrónica, donde se emplean monocristales de silicio y de otros semiconductores.

### *Policristales*

La mayoría de los sólidos cristalinos no son monocristalinos, sino son un conjunto de muchos cristales pequeños llamados granos. A estos materiales se les denomina policristalinos. La orientación cristalográfica varía de un grano a otro. También existe una irregularidad en la disposición atómica en la región donde se unen dos granos, denominada límite de grano. En la siguiente figura se muestra un esquema de los granos, los cuales, tienen formas irregulares (izquierda) y bajo el microscopio (derecha), la estructura de granos se observa como una serie de líneas oscuras que constituyen los límites de grano.



Estructura de granos: a) granos b) aspecto bajo el microscopio. Fuente: tomado de Callister, (2005).

### Anisotropía

Anteriormente se ha mencionado, que las propiedades de algunos materiales pueden cambiar en diferentes direcciones. Esto es debido a que las propiedades físicas de algunos monocrstales dependen de la dirección cristalográfica. La direccionalidad de las propiedades se denomina anisotropía y está relacionada con la variación de la distancia atómica o iónica según la dirección cristalográfica.

Las sustancias cuyas propiedades son independientes de la dirección de la medida se denominan isotrópicas. La extensión y la magnitud de los efectos anisotrópicos en materiales cristalinos, son función de la simetría de la estructura cristalina. El grado de anisotropía se incrementa al disminuir la simetría estructural, por ejemplo, las estructuras triclínicas tienen la mayor anisotropía.

En los materiales policristalinos, las orientaciones cristalográficas de los granos individuales se encuentran al azar, sin embargo, aunque cada grano sea anisotrópico, el material compuesto de un conjunto de granos, se comporta isotópicamente.

### Imperfecciones de los cristales

Hasta el momento se ha supuesto que los materiales cristalinos presentan un ordenamiento perfecto de sus átomos. Sin embargo, un sólido ideal no existe, todos tienen gran número de defectos e imperfecciones. De hecho, muchas de las propiedades de los materiales son muy sensibles al desvío de la perfección cristalina. Esta influencia no siempre es negativa, sino que algunas características específicas se consiguen introduciendo cantidades controladas de defectos particulares.

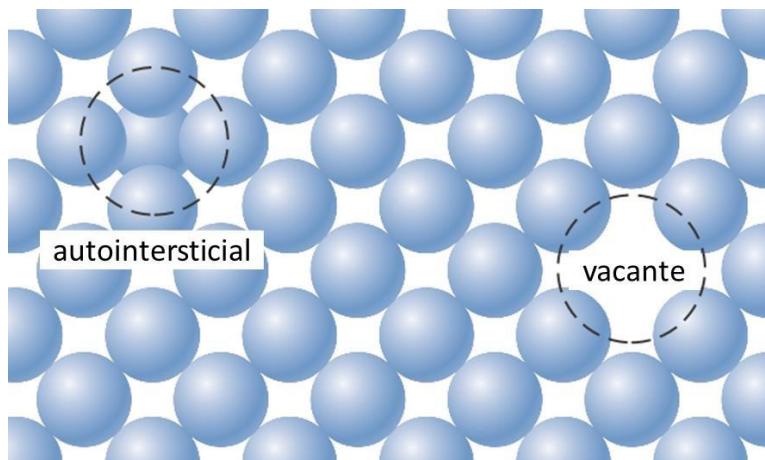


Un defecto cristalino es una irregularidad de red, en la cual, una o más de sus dimensiones son del orden de un diámetro atómico. La clasificación de las imperfecciones cristalinas se realiza frecuentemente según la geometría o las dimensiones del defecto.

### Defectos puntuales

El defecto puntual más simple es la vacante, o vacante de red. Es un lugar que normalmente debería ser ocupado por un átomo. Las vacantes se producen durante la solidificación y también como consecuencia de las vibraciones, que desplazan los átomos de sus posiciones reticulares normales. El número de vacantes crece con la temperatura, al incrementarse las vibraciones de los átomos.

De manera similar, un defecto autointersticial es un átomo de un cristal que se ha desplazado a un lugar *intersticial*, un espacio vacío pequeño que normalmente no está ocupado. En la siguiente figura, se muestran los dos tipos de defectos puntuales.



Defectos puntuales. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Sin embargo, el defecto intersticial no es muy probable, debido a que los átomos suelen ser mucho mayores que las posiciones intersticiales donde se sitúan. De manera que existen en pequeñas concentraciones, mucho menores que para las vacantes.

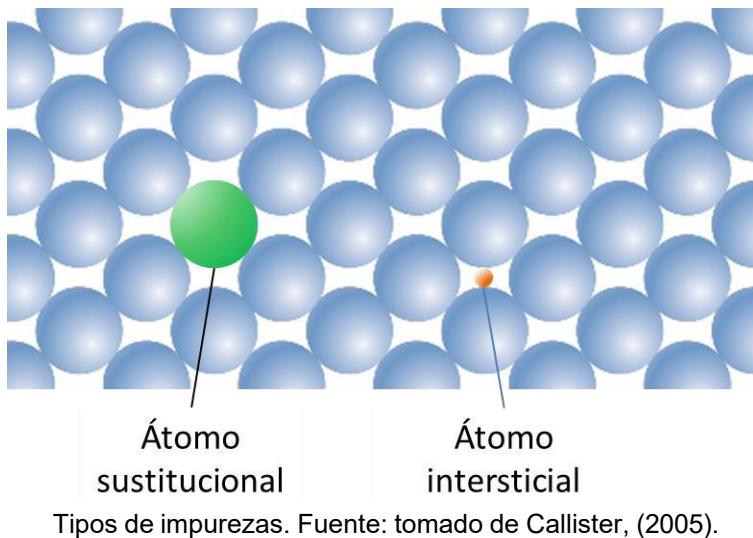
### Impurezas en sólidos

No es posible conseguir un metal puro, consistente en átomos exclusivamente de un solo tipo. Las impurezas siempre están presentes, y a veces existen como defectos cristalinos puntuales. Un metro cúbico de material, contiene del orden de  $10^{22}$  a  $10^{23}$  átomos de impurezas. La mayoría de los metales más comunes son aleaciones en las cuales se añaden intencionadamente otro tipo de átomos para conseguir un metal de características específicas. Como se ha discutido anteriormente, las aleaciones metálicas se elaboran



para conseguir resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Por ejemplo, la plata de ley contiene 92.5% de plata y 7.5% de cobre. La plata pura tiene una elevada resistencia a la corrosión, pero es muy blanda. Aleando la plata con cobre se incrementa considerablemente la resistencia mecánica sin disminuir la resistencia a la corrosión (Callister, 1995).

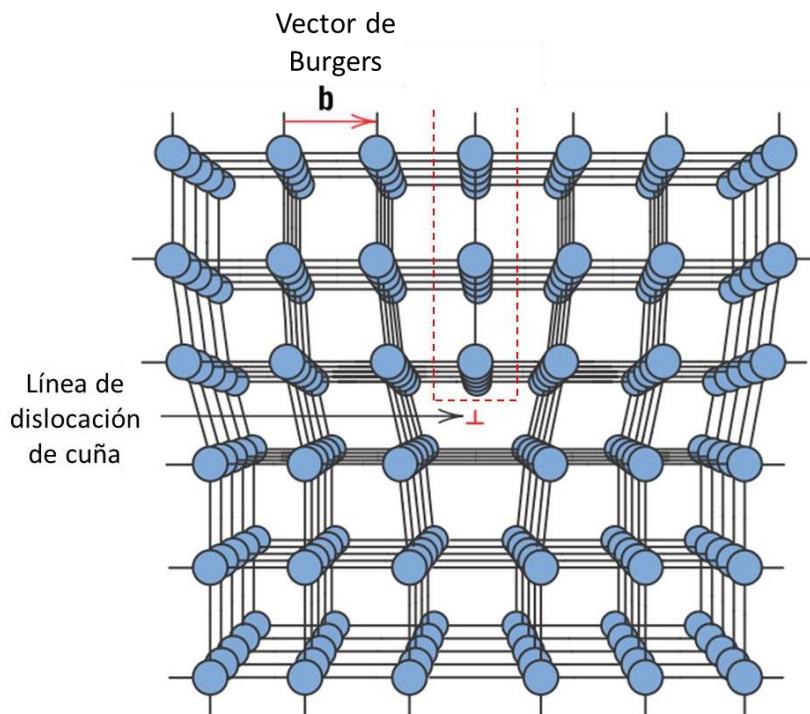
Existen dos tipos de defectos puntuales debido a la presencia de impurezas, las sustitucionales e intersticiales. En las sustitucionales, los átomos de las impurezas, sustituyen átomos del material. En las intersticiales, los átomos de las impurezas llenan los vacíos o intersticios atómicos del disolvente. En la siguiente figura se muestran ejemplos de estas impurezas.



Existen diversas condiciones entre los átomos de las impurezas y el material, que determinan la cantidad de átomos que pueden acomodarse en el material, de acuerdo a la diferencia de radios atómicos, electronegatividad y valencia del material. Además, es un requisito que los dos elementos tengan la misma estructura cristalina.

#### *Defectos lineales*

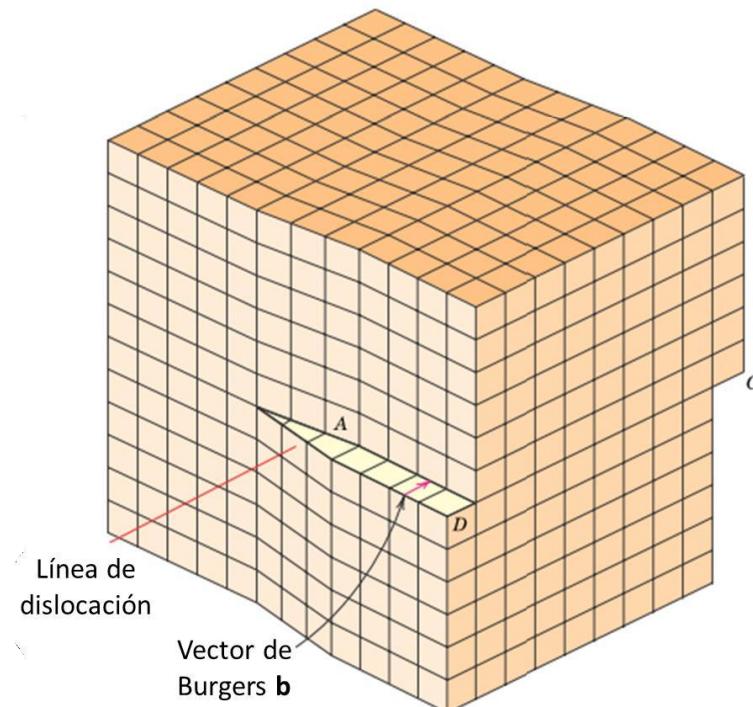
Una dislocación es un defecto lineal denominado dislocación de cuña. El defecto lineal se designa mediante una T invertida ( $\perp$ ), que representa el borde de un semiplano extra de átomos.



Dislocación producida por una porción extra de un plano de átomos. Fuente: tomado de Callister, (2005).

En la región afectada por la dislocación de línea existe una red localmente distorsionada. Los átomos situados arriba de la dislocación de línea están comprimidos, mientras que los de abajo están sometidos a un esfuerzo. Esto se refleja en la ligera curvatura de los planos verticales de átomos, que se doblan alrededor del semiplano extra. La magnitud de esta dislocación decrece con la distancia, de modo que en las posiciones más alejadas, la red cristalina es perfecta.

Otro tipo de dislocación es la helicoidal, que se forma al aplicar un esfuerzo cizallante, como se muestra en la figura.



Dislocación helicoidal. Fuente: tomado de Callister, (2005).

La mayoría de las dislocaciones presentan los dos tipos de componentes, cuña y helicoidal, y se les denominan dislocaciones mixtas.

La magnitud y la dirección de la distorsión reticular asociada a una dislocación se expresan en función del vector de Burgers, designado por  $\mathbf{b}$ . La naturaleza de una dislocación, se define por las orientaciones relativas de la línea de dislocación y por el vector de Burgers. En una dislocación de cuña son perpendiculares, mientras que para una dislocación helicoidal son paralelos.

#### *Defectos interfaciales*

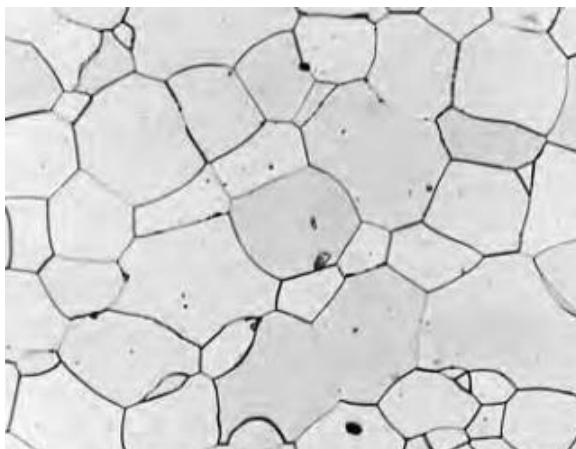
Los defectos interfaciales son límites de grano que tienen dos direcciones y normalmente separan regiones del material que tienen diferente estructura cristalina y orientación cristalográfica. Los defectos de superficie incluyen superficies externas, límites de grano, límites de macla, entre otros (Callister, 2005).

La superficie externa se considera una imperfección, puesto que representa el límite de la estructura cristalina. Los átomos superficiales no están enlazados con el máximo de vecinos más próximos y, por lo tanto, están en un estado energético superior que los átomos de las posiciones interiores. Los enlaces no realizados de estos átomos



superficiales, aumentan la energía superficial. Los materiales tienden a minimizar el área total de la superficie para disminuir esta energía.

Otro defecto interfacial, el límite de grano, separa dos pequeños granos o cristales que tienen diferentes orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos. Los límites de grano, tienen algunos átomos de ancho, en la cual los átomos no se alinean con ninguno de los dos granos.



Superficie de un material policristalino. Fuente: tomado de Callister, (2005).

A lo largo de un límite de grano, no todos los átomos están enlazados con otros átomos y, por lo tanto, existe una energía de límite de grano o interfacial similar a la energía superficial. La magnitud de esta energía es función del grado de desorientación, siendo mayor cuanto mayor sea la desalineación. Los límites de grano son más reactivos que los granos como consecuencia de la energía de este límite. La energía interfacial total es menor en materiales con grandes granos que con pequeños granos, ya que el área total de límite de grano es menor.

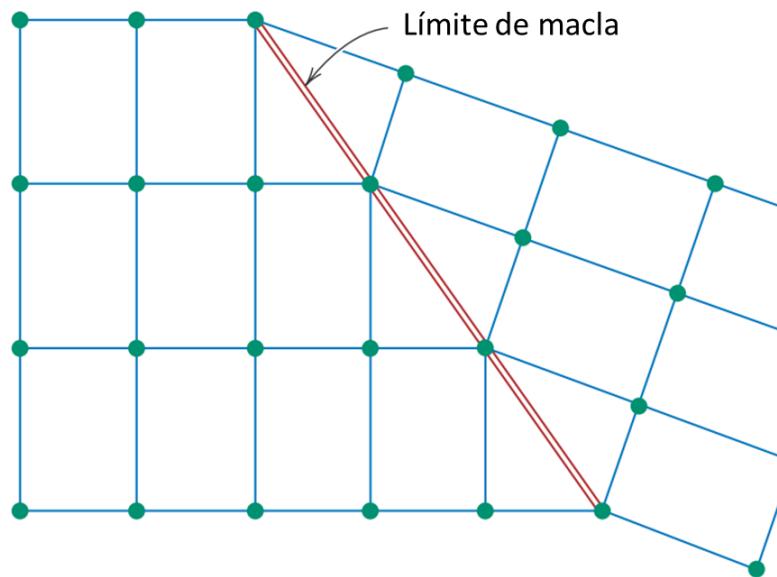
A pesar de esta disposición desordenada de los átomos y de la ausencia de enlace completo a lo largo de los límites de grano, un material policristalino es muy resistente. Existen fuerzas cohesivas dentro y a través de los límites. Incluso la densidad de una muestra policristalina es prácticamente idéntica a la de un monocrystal del mismo material

El tamaño de los granos es importante para los metales, debido a que afecta sus propiedades mecánicas. Es preferible un metal con granos pequeños, debido a que presenta mayor resistencia y dureza. Además puede tener mayor ductilidad y una mejor superficie del producto terminado (Callister, 2005).

Un límite de macla es un tipo especial de límite de grano a través del cual existe una simetría de red espectral, es decir, los átomos de un lado del límite son como imágenes



espejo de los átomos del otro lado. La región de material entre estos límites se denomina macla. Las maclas se generan por desplazamientos atómicos producidos al aplicar fuerzas mecánicas cortantes (maclas mecánicas) y también durante tratamientos térmicos de recocido (maclas de recocido).



Límite de macla en una estructura. Fuente: tomado de Callister, (2005).

El plano cristalográfico y la dirección del maclaje, dependen de la estructura cristalina. Las maclas de recocido se presentan en estructuras cristalinas *fcc*, mientras que las maclas mecánicas se observan en metales *bcc* y *hcp*. En la siguiente imagen, se pueden observar maclas de recocido en una muestra de latón policristalino. Las maclas tienen trazos relativamente rectos y paralelos y un contraste visual diferente de las regiones no macladas.



Maclas de latón policristalino. Fuente: tomado de Callister, (2005).



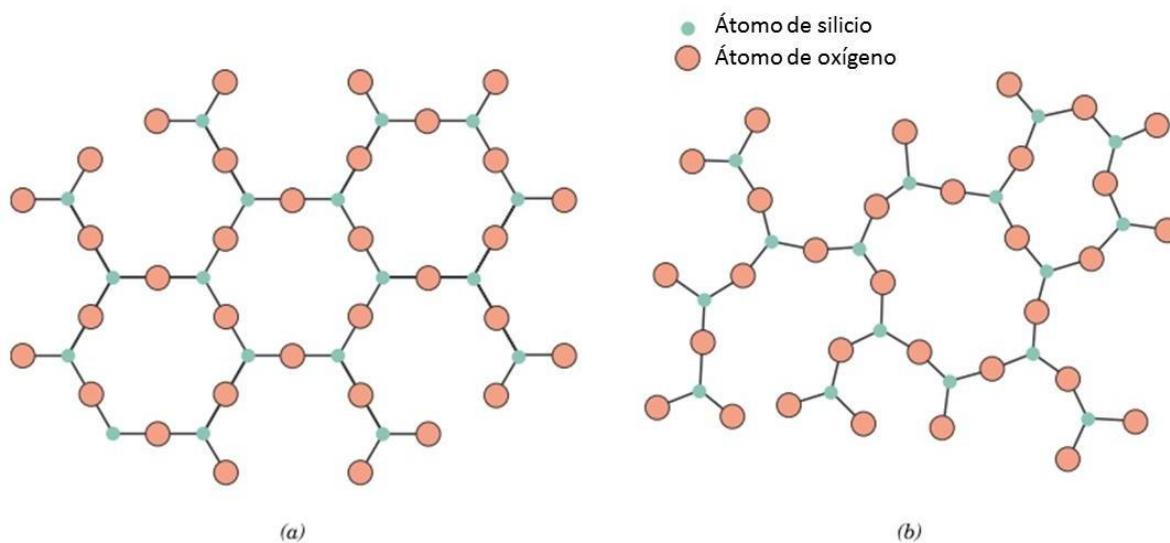
Otros defectos interfaciales son los fallos de apilamiento, límites de fase y paredes de dominios ferromagnéticos. Los defectos de apilamiento en *fcc* aparecen cuando se interrumpe la secuencia *ABCABC...* de apilamiento de planos de átomos compactos. Los límites de fase aparecen en materiales polifásicos, donde aparece un cambio radical en las características físicas y químicas.

Además de las imperfecciones mencionadas, existen otros defectos como los poros, grietas, inclusiones y otras fases. Normalmente se introducen durante las etapas de fabricación.

### Sólidos no cristalinos

Los sólidos no cristalinos carecen de un ordenamiento atómico sistemático y regular a distancias atómicas relativamente grandes. Estos materiales también se denominan amorfos (significa sin forma) o líquidos subenfriados, puesto que la estructura atómica recuerda la de un líquido. Los sólidos son más estables en forma cristalina, sin embargo, si un sólido se forma rápidamente, por ejemplo, cuando un líquido se enfria muy rápido, sus átomos o moléculas no tienen tiempo de alinearse y pueden quedar fijos en posiciones distintas a las de un cristal ordenado.

Los sólidos amorfos, como el vidrio, carecen de una distribución tridimensional regular de átomos. El vidrio es uno de los materiales más valiosos y versátiles, y es también uno de los más antiguos. En la siguiente figura, se muestran esquemas bidimensionales de las estructuras cristalina y no cristalina del dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), debido a que puede existir en ambos estados.

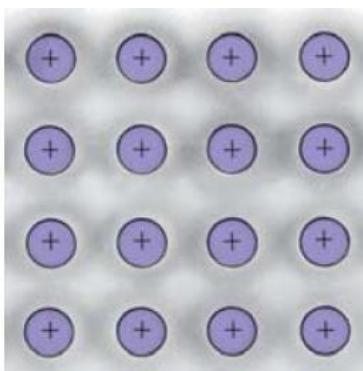


Estructuras cristalina (a) y amorfa (b) del óxido de silicio. Fuente: tomado de Callister, (2005).



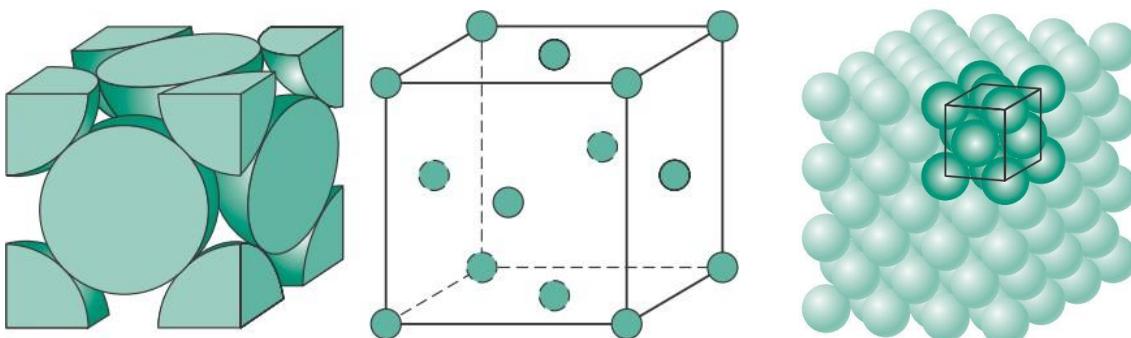
### Estructuras metálicas

La mayoría de los metales elementales a temperatura ambiente tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo o centrada en las caras, pero también pueden ser hexagonales. La diferencia de estas estructuras metálicas, en comparación de otras, es que los electrones de enlace están deslocalizados en todo el cristal. La gran fuerza de cohesión debida a la deslocalización electrónica, le confiere la resistencia al metal. Por otro lado, la movilidad de los electrones deslocalizados hace que sean buenos conductores del calor y la electricidad (Shackelford, 2005).



Sección transversal de la estructura cristalina de un metal. Fuente: tomado de Chang, (2010).

La estructura cristalina, exige que muchos metales tengan una celda unidad de geometría cúbica con los átomos localizados en los vértices del cubo y en los centros de todas las caras del cubo (*fcc*). Cristalizan en esta estructura el cobre, aluminio, plata y oro. En la siguiente figura, se muestra una sección del cristal formada por muchas celdas unidad *fcc*.



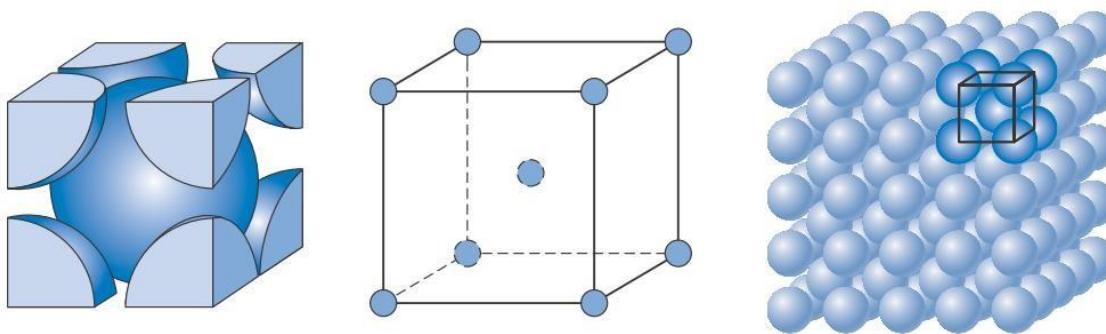
Sección formada por estructuras cúbicas centradas en las caras. Fuente: tomado de Callister, (2005).

En la estructura *fcc* el factor de empaquetamiento atómico es 0.74, que es el máximo empaquetamiento posible para esferas rígidas del mismo tamaño. Los metales más



característicos tienen factores de empaquetamiento atómico relativamente grandes, para maximizar el efecto pantalla de la nube de electrones libres.

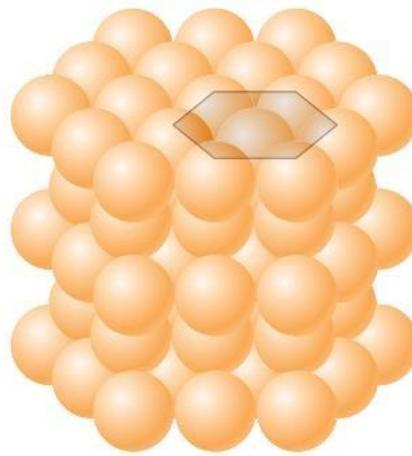
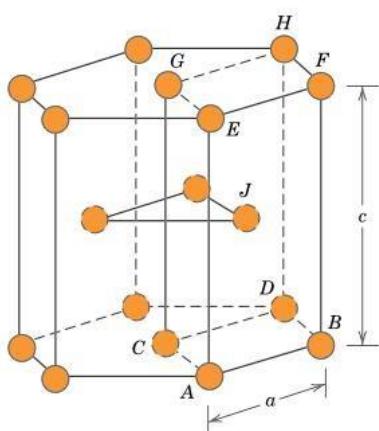
Otra estructura cristalina común en los metales es la cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*). El cromo, el hierro, el tungsteno, entre otros, presentan estructura *bcc*. Cada celda unidad *bcc* tiene asociados dos átomos, un átomo equivalente a un octavo de cada uno de los ocho átomos de los vértices, que son compartidos con otras ocho celdas unidad, y el átomo del centro de la celda, que no es compartido.



Celda cúbica centrada en el cuerpo. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Además, las posiciones de los átomos del centro y del vértice son equivalentes. El número de coordinación de la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo es 8, cada átomo situado en el centro de la celda está rodeado por ocho átomos situados en los vértices. Debido a que el número de coordinación es menor en la estructura *bcc* que en la *fcc*, también el factor de empaquetamiento atómico es menor para la *bcc*: 0.68 (0.74 para *fcc*).

No todos los metales tienen celda unidad con simetría cúbica, también se presenta la hexagonal. Cada celda unidad equivale a seis átomos completos, cada átomo situado en los 12 vértices superiores e inferiores contribuye con la sexta parte, los 2 átomos del centro de los hexágonos contribuyen con la mitad y los 3 átomos del plano central contribuyen enteramente. El número de coordinación y el factor de empaquetamiento atómico para los cristales de estructuras *hc* son idénticos que para los *fcc*: 12 y 0.74, respectivamente. Ejemplos de metales *hc* son cadmio, magnesio, titanio y zinc.

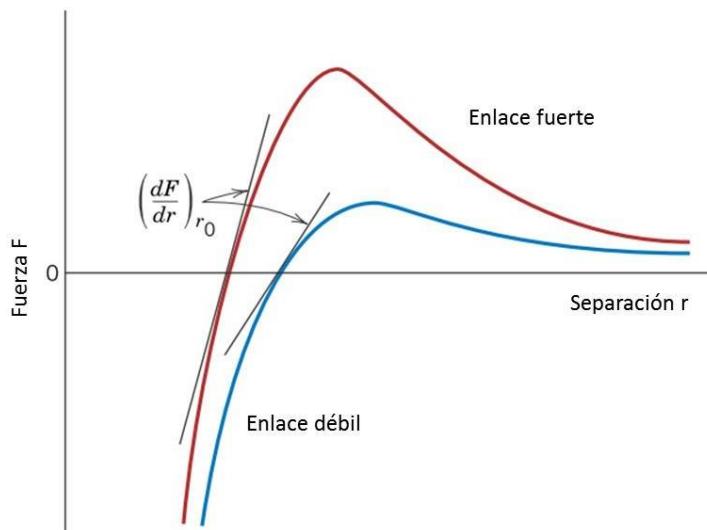


Celda hexagonal. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Para muchos metales sometidos a esfuerzos pequeños, la tensión y la deformación son proporcionales. Como se ha tratado anteriormente, cuando se cumple que la deformación es proporcional a la tensión, la deformación se denomina deformación elástica, obteniéndose una relación lineal. Sin embargo, a medida que el material se deforma más allá de este punto, la tensión deja de ser proporcional a la deformación y ocurre deformación plástica.

Desde un punto de vista atómico, la deformación plástica, corresponde a la rotura de los enlaces entre los átomos y a la reformación de éstos con nuevos vecinos, ya que un gran número de átomos o moléculas se mueven unos respecto a otros. Al eliminar la tensión no vuelven a sus posiciones originales. El mecanismo de esta deformación es diferente para materiales cristalinos y amorfos. En los materiales cristalinos, la deformación tiene lugar mediante un deslizamiento, en el cual está involucrado el movimiento de dislocaciones.

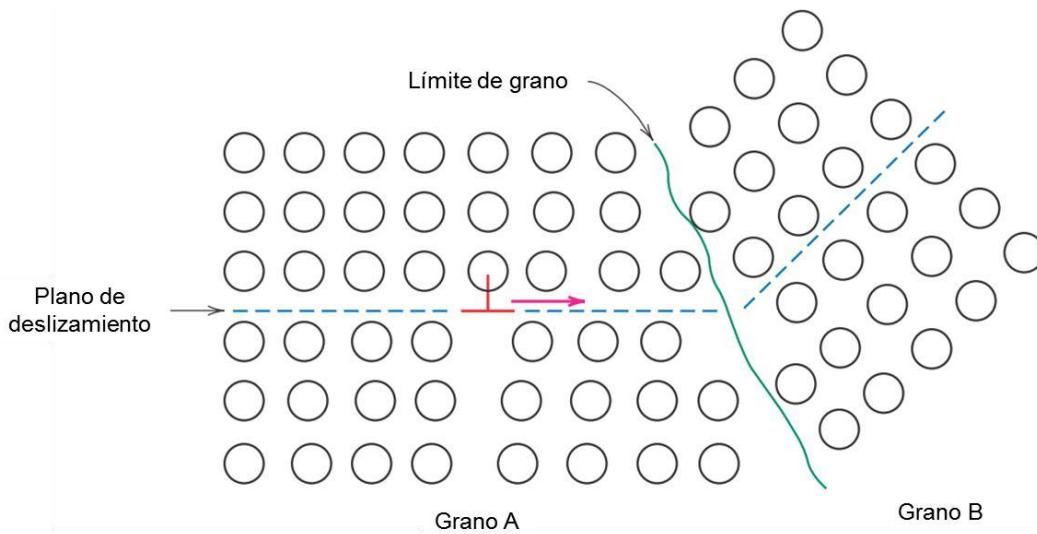
Por otro lado, la deformación elástica se manifiesta como pequeños cambios en el espaciado interatómico. De modo que, la magnitud del módulo de elasticidad es una medida de la resistencia a la separación de los átomos contiguos, es decir, de las fuerzas de enlace interatómicas. Además, este módulo es proporcional a la pendiente de la curva fuerza-separación interatómica calculada en la separación de equilibrio. En la siguiente figura se muestran las curvas fuerza-separación para materiales que tienen enlaces fuertes y para materiales con enlaces débiles.



Fuerza-separación para diferentes tipos de materiales. Fuente: tomado de Callister, (2005).

La deformación plástica corresponde al movimiento de un gran número de dislocaciones, de manera que la capacidad de un metal para deformarse plásticamente, depende de la capacidad de las dislocaciones para moverse y del tamaño de los granos.

Los granos contiguos tienen diferentes orientaciones cristalográficas y un límite de grano común. Durante la deformación plástica, el deslizamiento debe ocurrir a través de este límite de grano común, de modo que, el límite de grano actúa como una barrera al movimiento de las dislocaciones, como se muestra en la siguiente figura.



Dislocación bloqueada por el límite de grano. Fuente: tomado de Callister, (2005).

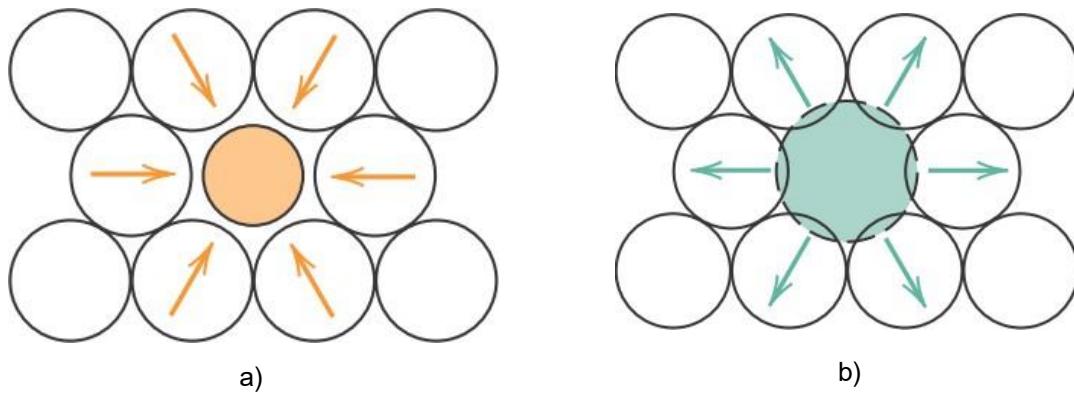


De acuerdo a la figura anterior, si los dos granos tienen orientaciones distintas, la dislocación que pasaría al grano B tendría que cambiar la dirección de su movimiento, haciéndose más difícil a medida que aumenta la diferencia en orientación.

Un material con grano fino es más duro y resistente que uno que tiene granos gruesos. Esto se debe a que conforme el grano es más pequeño, el total de límites de grano es mayor, impidiendo el movimiento de las dislocaciones. Así mismo, los límites de grano de ángulo pequeño no son efectivos para interferir en el proceso de deslizamiento. Por otro lado, los límites de macla y los límites entre dos fases diferentes, bloquean de forma efectiva el deslizamiento y aumentan la resistencia del material.

Las aleaciones son más resistentes que los metales puros debido a que los átomos de impurezas producen una deformación de la red en los átomos vecinos. Como resultado de las interacciones, el movimiento de las dislocaciones es más difícil.

Una impureza cuyo tamaño es menor que el átomo del cristal al cual substituye, ejerce deformaciones de tensión sobre la red del entorno. Una impureza de mayor tamaño, impone deformaciones de compresión a sus vecinos. En la siguiente figura se muestran ambos casos.



Efectos de las impurezas de menor (a) y mayor tamaño (b). Fuente: tomado de Callister, (2005).

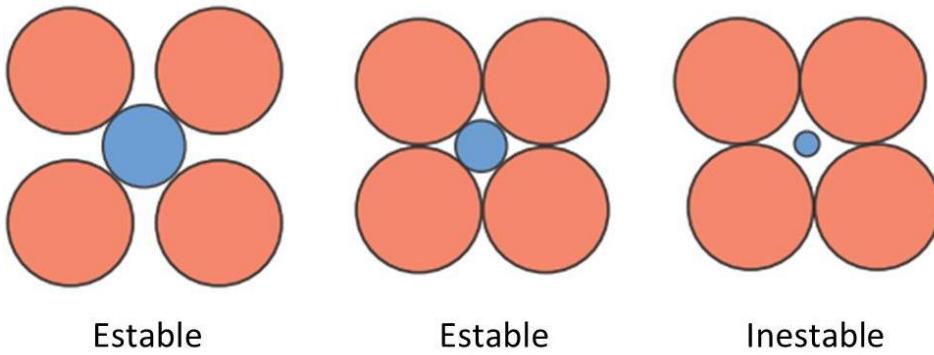
### Estructuras cerámicas

El enlace atómico en los materiales cerámicos es parcialmente o totalmente iónico, de manera que muchas estructuras de los materiales cerámicos pueden ser vistas como compuestas de iones eléctricamente cargados en vez de átomos. Los iones metálicos (cationes), están cargados positivamente, ya que han cedido sus electrones de valencia a los iones no metálicos (aniones), los cuales, están cargados negativamente.



Existen dos características importantes de los materiales cerámicos, el valor de la carga eléctrica de los iones componentes, y los tamaños de los cationes y aniones. El cristal debe ser eléctricamente neutro, es decir, todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por un número igual de cargas negativas de los aniones.

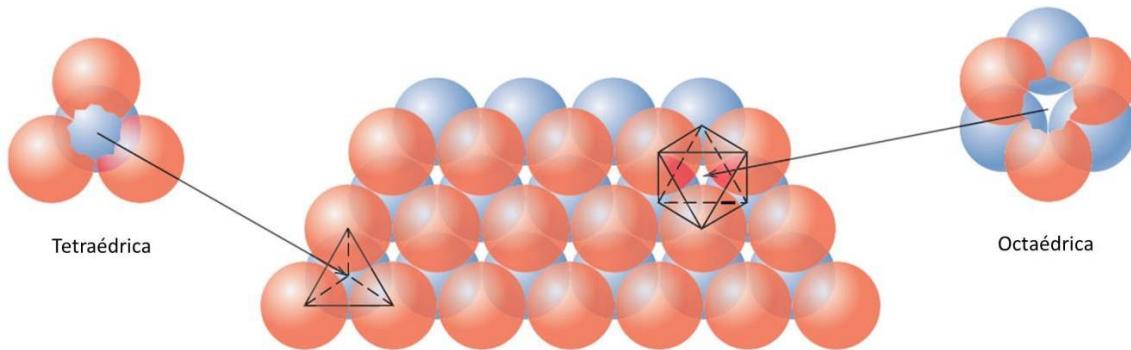
La segunda característica, depende de la razón tamaño de los radios iónicos de los cationes y aniones,  $r_C$  y  $r_A$ , respectivamente. Puesto que los elementos metálicos proporcionan electrones al ser ionizados, los cationes son generalmente, de menor tamaño que los aniones, por tanto el cociente  $r_C/r_A$  es menor que la unidad. Cada catión prefiere tener a su alrededor tantos aniones vecinos más próximos como sea posible. Los aniones también atraen un número máximo de cationes como vecinos más próximos. Las estructuras estables de los materiales cerámicos se forman cuando los aniones que rodean un catión están todos en contacto con el catión. En la siguiente figura se muestra un esquema de estas configuraciones.



Configuraciones entre aniones y cationes. Fuente: tomado de Callister, (2005).

El número de coordinación, está relacionado con el cociente entre los radios de los cationes y de los aniones. Para un número de coordinación específico, existe un valor crítico o mínimo de  $r_C/r_A$  para el cual este contacto entre catión y anión se establece.

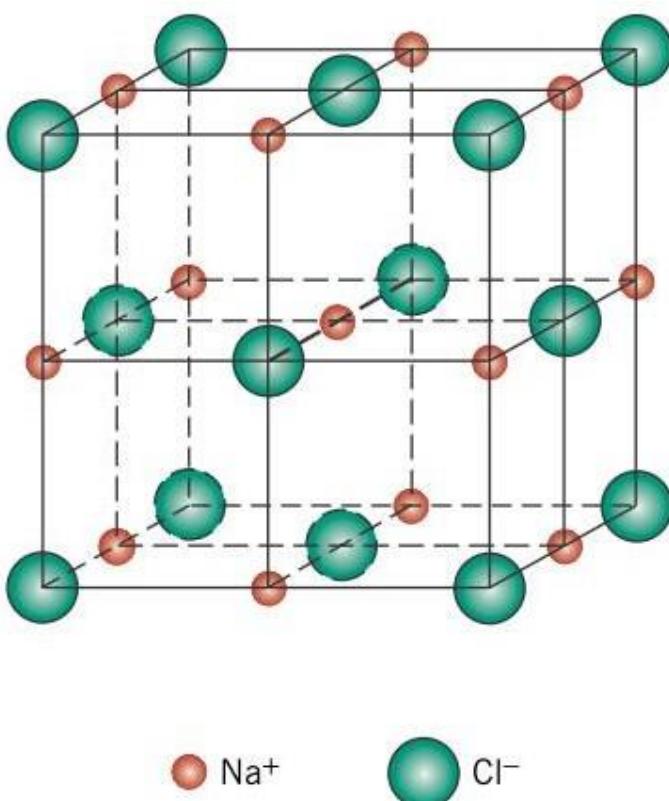
En el caso de los metales, el apilamiento de planos compactos de átomos genera las estructuras cristalinas fcc y hcp. Análogamente, algunas estructuras cristalinas cerámicas pueden considerarse en términos de planos compactos de iones, o bien mediante celdas unidad. Es frecuente que los planos compactos estén formados por aniones grandes. Puesto que estos planos están apilados uno sobre otro, se pueden crear entre ellos pequeños huecos intersticiales en los cuales, pueden colocarse los cationes. En la siguiente figura, se muestran los dos tipos de estas posiciones intersticiales.



Posiciones intersticiales tetraédrica y octaédrica. Fuente: tomado de Callister, (2005).

Un tipo de hueco, está rodeado de cuatro átomos (tres en un plano, y solo uno en el plano adyacente) y se denomina posición tetraédrica, puesto que si se trazan líneas rectas desde los centros de las esferas circundantes se forma un tetraedro. El otro tipo de hueco está rodeado por seis esferas, tres en cada uno de los dos planos. Puesto que al unir los centros de las esferas se produce un octaedro, este hueco se denomina posición octaédrica. Por consiguiente, los números de coordinación de los cationes que llenan las posiciones tetraédricas y octaédricas son 4 y 6, respectivamente. Además, para cada una de estas esferas de aniones, existe una posición octaédrica y dos posiciones tetraédricas.

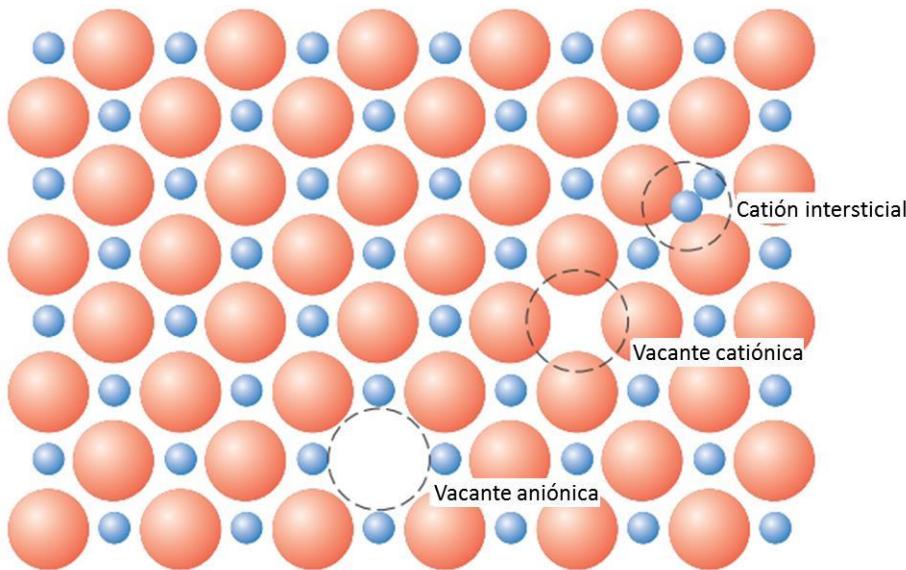
Las estructuras cristalinas de materiales cerámicos de este tipo dependen de dos factores, el apilamiento de capas compactas de aniones, y la manera como los lugares intersticiales son llenados con cationes. Por ejemplo, considérese la estructura del cloruro de sodio. La celda unidad tiene simetría cúbica, y cada catión (ion  $Na^+$ ) tiene 6 iones ( $Cl^-$ ) como vecinos más próximos (observe el ion  $Na^+$  del centro). Los cationes se colocan en las posiciones octaédricas para tener a sus alrededor 6 aniones. Además, todas las posiciones octaédricas están llenas, ya que existe una posición octaédrica por anión (Callister, 1995).



Representación de la estructura del cloruro de sodio. Fuente: tomado de Callister, (2005).

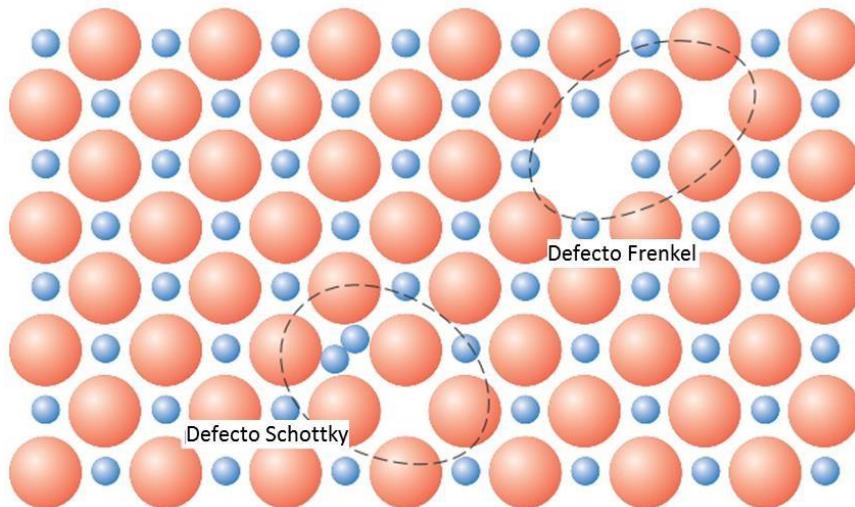
La mayoría de los cristales iónicos tienen puntos de ebullición elevados, lo cual, refleja la gran fuerza de cohesión que mantiene juntos a los iones. La estabilidad de los cristales iónicos depende en parte de la energía reticular, cuanto mayor sea esta energía, más estable es el compuesto. Como se ha visto anteriormente, estos sólidos no conducen electricidad debido a que los iones están en una posición fija.

Tal como ocurre en los metales, en los compuestos cerámicos pueden existir tanto vacantes iónicas como iones intersticiales. Puesto que estos materiales contienen iones de dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo. Por ejemplo, en el  $NaCl$  pueden existir átomos intersticiales y vacantes de  $Na$  y átomos intersticiales y vacantes de  $Cl$ . Sin embargo, es menos probable que existan aniones intersticiales, debido a que el anión es relativamente grande y para ocupar una posición intersticial, deben originarse deformaciones importantes en los iones vecinos.



Vacantes de aniones y cationes y un catión intersticial. Fuente: tomado de Callister, (2005)

La estructura de defectos de los materiales cerámicos, debe cumplir las condiciones de electroneutralidad, es decir, hay el mismo número de cargas iónicas positivas y negativas. De modo que, los defectos en las cerámicas no ocurren de forma aislada. Un tipo de defecto se denomina un defecto Frenkel. Se puede ver como un defecto formado por un catión que abandona su posición normal y se mueve a una posición intersticial. Otro tipo de es el defecto Schottky. Este defecto puede visualizarse como el creado por la eliminación de un catión y un anión desde el interior del cristal y colocando a ambos en una superficie externa.



Defectos en sólidos iónicos. Fuente: tomado de Callister, (2005)



Por otro lado, los átomos de impureza pueden estar presentes en los materiales cerámicos de la misma manera que lo hacen en los metales. Puesto que hay tanto cationes como aniones, una impureza sustituirá al átomo que sea más similar en el comportamiento eléctrico. Si el átomo de impureza forma normalmente un catión, lo más probable es que sustituya al catión en material cerámico. Por ejemplo, en el cloruro de sodio, las impurezas iónicas  $Ca^{+2}$  y  $O^{-2}$  sustituirán probablemente a los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$ , respectivamente.

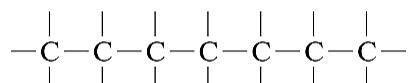
En los materiales cerámicos, la deformación plástica tiene lugar por el movimiento de dislocaciones, tal como ocurre en los metales. Una razón de la dureza y fragilidad de estos materiales es la dificultad del deslizamiento. Esto es una consecuencia de la naturaleza de los iones, que están eléctricamente cargados. En el deslizamiento, iones de igual carga quedan situados a distancias muy próximas unos de otros, de manera que, debido a la repulsión electrostática, este modo de deslizamiento es muy restringido. La deformación plástica en el caso de las cerámicas no cristalinas no ocurre por movimiento de dislocaciones porque no existe estructura atómica regular. Estos materiales se deforman más bien por flujo viscoso, de la misma manera como se deforman los líquidos, es decir, la velocidad de deformación es proporcional a la tensión aplicada. En respuesta a un esfuerzo cortante aplicado, los átomos o iones deslizan unos sobre otros mediante rotura y reformación de los enlaces interatómicos. Sin embargo, no existe una manera o dirección predefinida en que esto ocurre, como sucede con las dislocaciones.

Las cerámicas pueden contener alguna porosidad debido a los procesos de fabricación. Cualquier porosidad, tendrá un efecto negativo en las propiedades elásticas y en la resistencia. Los poros reducen el área de la sección a través de la cual se aplica la carga, y también actúan como concentradores de tensión, en el caso de un poro esférico la tensión es amplificada en un factor 2. La influencia de la porosidad en la resistencia es mucho más dramática, por ejemplo, un 10% de porosidad podría disminuir el módulo de rotura en un 50% del valor medido para el material no poroso.

### *Estructuras poliméricas*

Las propiedades de los polímeros, como en el caso de los metales y de las cerámicas, están relacionadas con la estructura elemental del material. La estructura está formada de carbono ( $C$ ) e hidrógeno ( $H$ ) principalmente.

Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes. En la mayoría de los polímeros, estas moléculas forman cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono, como se muestra se muestra en la siguiente figura:

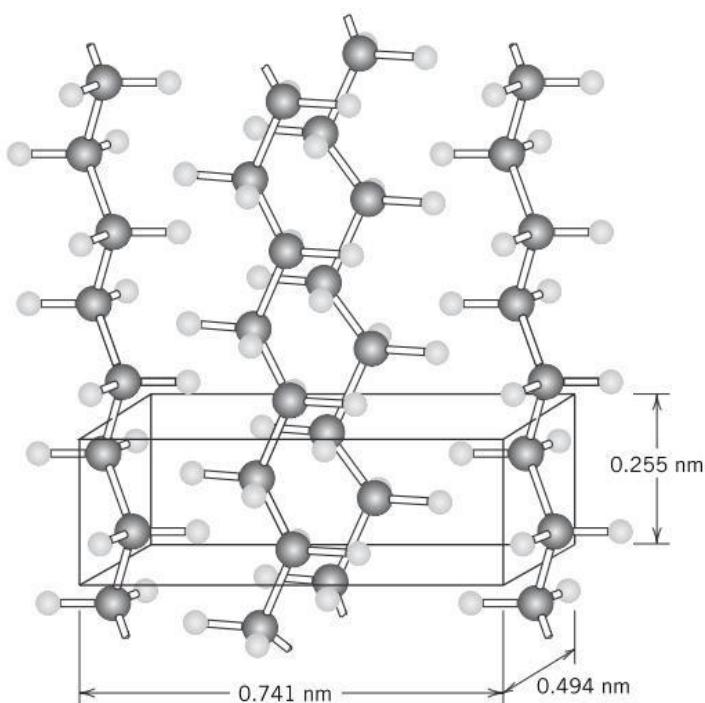


Representación de una cadena de átomos de carbono. Fuente: tomado de Callister, (2005)

Estas largas cadenas están compuestas de entidades estructurales denominadas unidades monoméricas o unidades de monómero que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena. El término unidad monomérica se refiere la unidad que se repite en una cadena de un polímero, mientras monómero se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica.

El estado cristalino puede existir en los materiales poliméricos. Mientras que la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de iones y moléculas, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas *moleculares* para producir una disposición ordenada.

La estructura cristalina se especifica en términos de la celda unidad. En la siguiente figura se muestra la celda unidad del polietileno, que tiene geometría ortorrómbica.



Celda unidad del polietileno. Fuente: tomado de Callister, (2005)

Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser semicristalinas, es decir, con regiones cristalinas dispersas dentro de un material



amorfo. En la región amorfía aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena.

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfos a casi enteramente cristalinos (aproximadamente 95%). Las muestras metálicas casi siempre son totalmente cristalinas, mientras que las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfos del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Durante la cristalización, al enfriar hasta la temperatura de fusión, las cadenas enmarañadas y situadas al azar en el líquido viscoso asumen una configuración ordenada. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

La capacidad de un polímero para cristalizar está influida por la química molecular y por la configuración de la cadena. En los polímeros constituidos por unidades monoméricas complejas, la cristalización no está favorecida. Las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos, de hecho, una ramificación excesiva pueden prevenir toda cristalización. En cambio, los polímeros lineales se cristalizan fácilmente, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas.

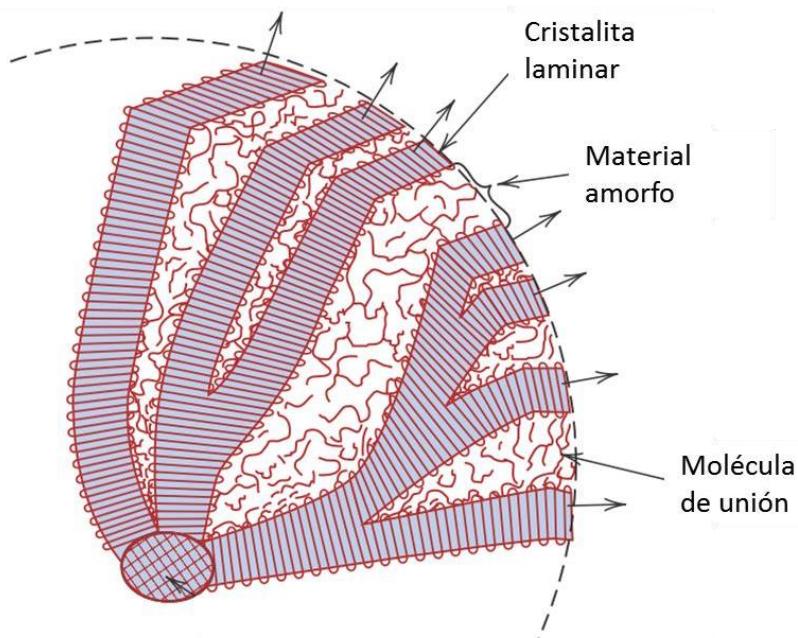
El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico.

Un polímero semicristalino consta de regiones cristalinas pequeñas (cristalitas o micelas) con cadenas de polímeros alineadas, embebidas en una matriz amorfá compuesta de moléculas orientadas al azar. De este modo una cadena molecular simple debe pasar a través de cristalitas y de regiones amorfas.

La mayoría de los polímeros forman esferulitas, que consisten en un agregado de cristalitas de aproximadamente 10 nm de espesor. Cada esferulita consta de numerosas laminillas formadas por cadenas plegadas que irrumpen a partir del centro. Las laminillas están separadas por material amorfó y están interconectadas mediante cadenas de unión que cruzan las regiones amorfas.



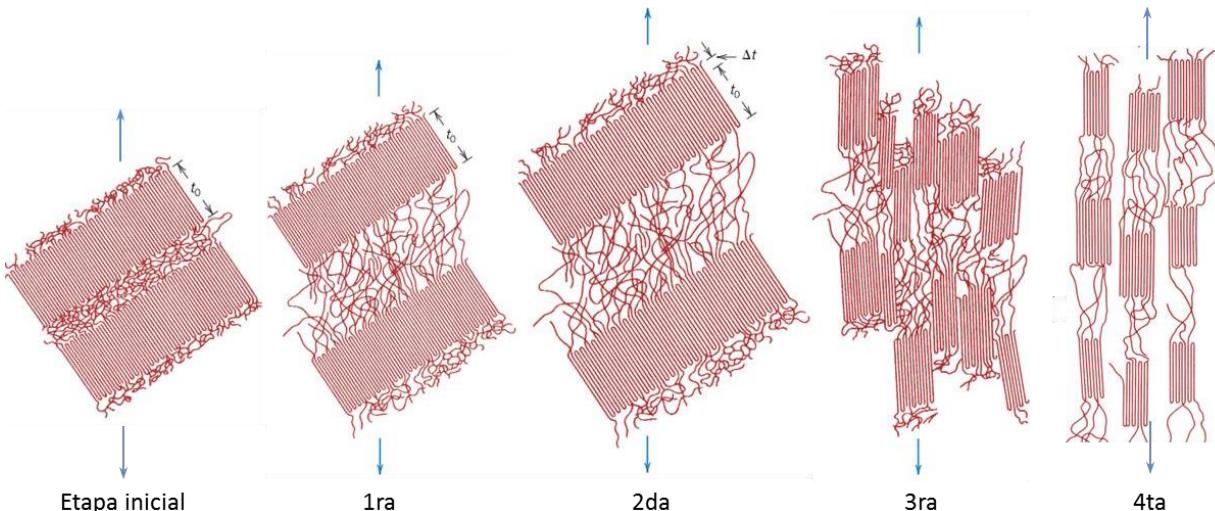
Las esferulitas de los polímeros equivalen a los granos de los metales policristalinos y de las cerámicas. Sin embargo, cada esferulita está formada por diferentes cristales laminares y por algún material amorfos. En la siguiente figura se muestra como los cristales laminares están separados por material amorfos, de manera que las laminillas se conectan a través de regiones amorfas. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de malta.



Representación de la estructura de la esferulita. Fuente: tomado de Callister, (2005)

El mecanismo de la deformación plástica se describe en función de las interacciones de las laminillas con las regiones amorfas intermedias, como respuesta al esfuerzo aplicado.

Este proceso ocurre en varias etapas. En la etapa inicial de la deformación, las laminillas deslizan una respecto de la otra y la región amorfos se extiende. Al continuar la deformación, en la segunda etapa, las laminillas se alinean en la dirección del esfuerzo.



Etapas de deformación de un polímero cristalino. Fuente: tomado de Callister, (2005)

En la siguiente etapa, las laminillas se separan en segmentos de bloques cristalinos que permanecen unidos por las cadenas de unión. En la etapa final, los bloques y las cadenas de unión se orientan según la dirección del esfuerzo aplicado. Así, un esfuerzo de deformación apreciable genera en los polímeros semicristalinos una estructura altamente orientada. Al aumentar el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el movimiento relativo de éstas se inhibe y, por consiguiente, aumenta la resistencia y la fragilidad del polímero.

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de la magnitud de las fuerzas intermoleculares. A pesar de que los enlaces intermoleculares secundarios son débiles, suelen ser efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas.

El grado de cristalinidad de un polímero influye en sus propiedades mecánicas, debido a la cantidad de enlaces secundarios intermoleculares presentes. En las regiones cristalinas, donde las cadenas moleculares están empaquetadas y ordenadas, suele haber enlaces secundarios entre segmentos de cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios son mucho menos numerosos en las regiones amorfas, donde las cadenas están desalineadas. De esta manera, el aumento de la cristalinidad de un determinado polímero mejora generalmente, las propiedades mecánicas.

Con este tema concluye la revisión de la estructura general de los materiales. Con estos conocimientos se podrá abordar el siguiente tema, nanoestructuras, donde las propiedades dependen adicionalmente de la escala.



## 2.3. Nanoestructuras

El avance de la nanotecnología y el desarrollo de técnicas que permitan la investigación a escala nanométrica, implican una serie de fenómenos que solo pueden explicarse con la mecánica cuántica, desarrollada a principios del siglo XX (Morán y Rodríguez, 2012). Para entender los efectos de la dimensionalidad de los nanosistemas, es útil revisar algunos aspectos relacionados con la constitución de la materia. En este tema se verá de qué manera cambian las propiedades de los materiales cuando se utilizan en tamaños nanométricos.

### 2.3.1. Nanoescala

Las propiedades ópticas, magnéticas, mecánicas, electrónicas y químicas de los materiales, tienen longitudes características asociadas. De manera que, si se produce un material de dimensiones *menores* que estas longitudes características, las propiedades de este material serán muy diferentes de las del material volumétrico.

Mientras las dimensiones del sistema sean mayores que la distancia característica de la propiedad en estudio, la física del problema no se modifica y las características estarán determinadas por las propiedades intrínsecas del material. Pero si alguna de las dimensiones del objeto es menor que esta distancia, entonces la respuesta del sistema dependerá no solo de las propiedades del material sino también de su tamaño (Guimpel y Pastoriza, 2005).

Las propiedades de los materiales nanoestructurados no son interpolaciones entre las propiedades atómicas y macroscópicas, sino que son propiedades únicas que dependen de la estructura geométrica. Estos comportamientos se explican en base a la mecánica cuántica.

#### *Dualidad onda-partícula*

Ya se ha tratado anteriormente la estructura del átomo de manera general. Esta estructura, se produce como consecuencia de la dualidad onda-partícula de los electrones. La dualidad onda-partícula del electrón, significa que un electrón se comporta tanto como partícula como onda.



De manera explícita, recuérdese que las partículas tienen una masa bien definida, además su posición y velocidad se pueden determinar en función del tiempo (propiedad corpuscular). En cambio, las ondas no tienen masa y no se les puede localizar de manera precisa, por lo que, se definen en función de su longitud de onda o de su frecuencia (propiedad ondulatoria).

Por ejemplo, el electrón, tiene masa y cantidad de movimiento, pero también una longitud de onda, de modo que en una colisión con otro electrón, predomina el comportamiento corpuscular. Sin embargo, el comportamiento ondulatorio es evidente cuando un haz de electrones se difracta cuando pasa por un pequeño orificio circular de tamaño comparable a su longitud de onda.

### Confinamiento cuántico

El cambio en las propiedades a nanoescala, se presenta cuando las longitudes características de interacción o longitudes de onda se hacen comparables con el tamaño del sistema. Es decir, cuando el tamaño de la unidad estructural en la nanoescala, como la nanopartícula o el grano nanocrystalino, es igual o más pequeño que una longitud de correlación característica.

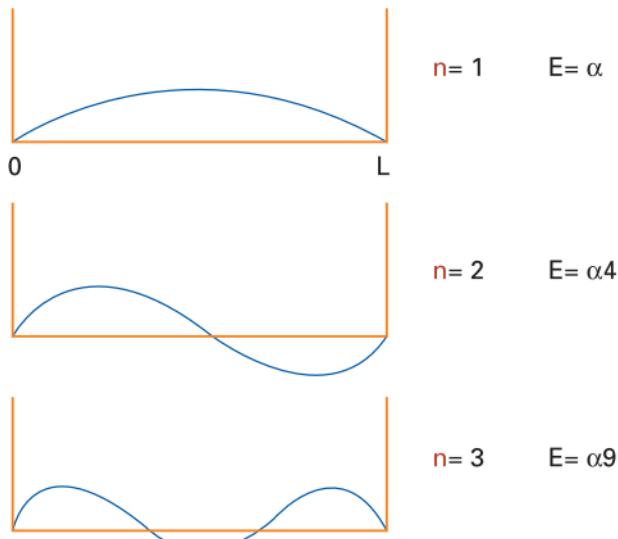
A nivel macroscópico, los átomos se encuentran dispersos en todo el volumen del material y las cargas se mueven en un espacio infinito. Las propiedades físicas en estas condiciones son las que tradicionalmente se conocen como propiedades volumétricas, y que ya se han tratado con anterioridad (Oliva, 2005). Pero si se reduce una dimensión a escalas nanométricas, por ejemplo el espesor, los átomos se encontrarán confinados a moverse prácticamente a lo largo y ancho del material. Estos efectos se denominan confinamiento cuántico, es decir, cuando las propiedades de los materiales se modifican para los sistemas confinados o de tamaño finito.

Como se ha mencionado, una de las características de la mecánica cuántica, es que asocia una partícula, por ejemplo el electrón, con una función de onda. En la siguiente figura se muestra una partícula confinada en una región muy pequeña del espacio que denomina *caja*. De acuerdo a la mecánica cuántica, esta partícula no puede encontrarse en cualquier estado, sino que su función de onda asociada debe tener nodos, es decir, hacerse cero en las paredes de la caja. El estado de más baja energía corresponde a la onda más simple, siendo los estados más energéticos los que tienen más nodos en el interior de la caja cuántica, o, equivalentemente, las ondas con frecuencias más grandes. Las energías tienen valores determinados y se dice que están cuantizadas o discretizadas (Faisten y Hallberg, 2005).



$$\Psi = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \alpha n^2$$

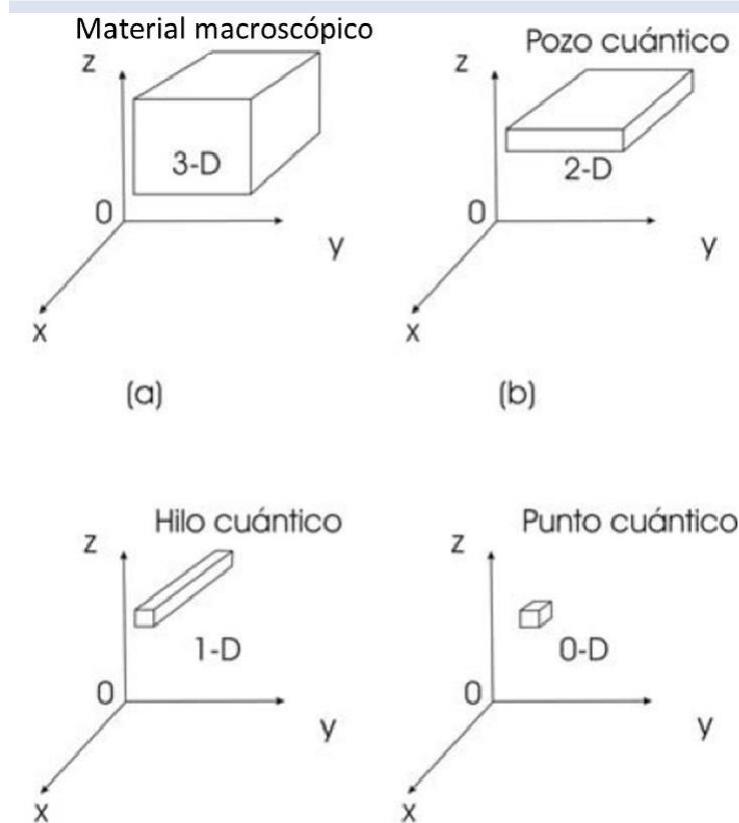


Electrón en una caja nanométrica. Fuente: tomado de Faisten y Hallberg, (2005).

La función de onda  $\psi(x)$  representa al electrón. De modo que, la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar dentro de la caja es  $|\psi(x)|^2$ . Las energías  $E$  correspondientes a cada estado, se muestran a la derecha. Como el electrón no puede tener cualquier estado o energía, se dice que los estados están cuantizados.

Este comportamiento no es exclusivo de los electrones, sino que sucede también con la luz y el sonido. Un ejemplo de confinamiento cuántico, son los electrones de los átomos, especialmente los que están más cerca del núcleo. Los electrones, se encuentran atrapados por la fuerza electromagnética atractiva del núcleo (Faisten y Hallberg, 2005).

Es posible fabricar sistemas nanométricos en donde se pueden observar los efectos del confinamiento cuántico en dos dimensiones espaciales (2D, pozos cuánticos), en una (1D, alambres y tubos) o en cero dimensiones (0D, punto cuántico). En la siguiente figura se muestra una secuencia de reducción de dimensionalidad que pueden sufrir los materiales.

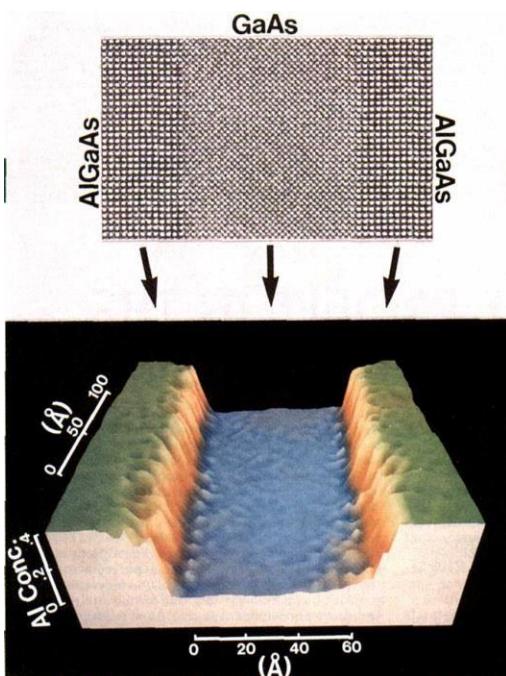


Diferentes sistemas nanométricos. Fuente: tomado de Oliva, (2005).

### Pozos cuánticos

En un pozo cuántico los electrones están confinados en una dirección, por ejemplo, en la dirección del eje  $z$  de un sistema de tres ejes coordenados ( $x, y, z$ ), mientras que en las otras dos direcciones ( $x, y$ ) se mueven libremente. Es como si se obligara a los electrones a moverse en una hoja de papel. Las propiedades de estos materiales, suelen ser muy diferentes a las volumétricas. Se ha encontrado, que la resistividad eléctrica (el inverso de la conductividad) de los metales en capas delgadas presentan valores mucho mayores que su valor volumétrico. Por ejemplo, el semiconductor  $CdS$  cuyo ancho de banda prohibida es de  $2.42\text{ eV}$  (volumétrica), puede presentar valores de hasta  $3.8\text{ eV}$  cuando son preparados con algunos nanómetros de espesor (Oliva, 2005).

En la siguiente figura se muestra un esquema de un pozo cuántico formado por capas de semiconductores  $GaAs$  entre dos de  $AlGaAs$ . En la parte inferior, se muestra el potencial eléctrico correspondiente (barreras) que forma una capa muy fina,  $6nm$  de ancho, donde están confinados los electrones.



Pozo cuántico de semiconductores. Fuente: tomado de Faisten y Hallberg, (2005).

Las bandas prohibidas, las bandas de valencia y de conducción de estos sistemas, se conforman de tal manera que en las interfaces entre los dos materiales hay un salto. Cuando un electrón excitado pasa a un nivel de más baja energía, hay una emisión de luz en una frecuencia determinada. Por esta razón, la mayoría de las aplicaciones de los pozos cuánticos semiconductores está en la optoelectrónica, e incluyen los sensores, los láseres, los diodos emisores de luz o LED. En la práctica se usan varios pozos cuánticos de diferente espesor en arreglos que generalmente, reciben el nombre de heteroestructuras.

La ventaja de utilizar pozos cuánticos en estos dispositivos consiste en hacerlos más eficientes. Se requiere mucha menos energía para su funcionamiento, además de que son más estables en los cambios de temperatura. El ahorro de energía es una de las razones que está impulsando la investigación en sistemas con mayor confinamiento cuántico.

#### Alambres o hilos cuánticos

Cuando se reducen dos dimensiones del material, se pueden formar hilos cuánticos, de manera que su movimiento está restringido en dos dimensiones, es decir, los electrones solo pueden moverse en una dirección, la longitud el hilo. Pueden ser de diversos materiales semiconductores como el arseniuro de galio (*GaAs*) o los compuestos por



fósforo e indio (*InP*), con arsénico (*InAs*). También existen estructuras tubulares de carbono, llamados nanotubos de carbono, o de manganeso.

Los fenómenos que surgen con el mayor confinamiento de los portadores de carga, tienen gran potencial en aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, la fabricación de alambres cuánticos semiconductores es mucho más complicada que la de los pozos cuánticos y requiere procesos y equipo muy especializados.

#### *Puntos cuánticos.*

Al confinar el material en las tres dimensiones, las cargas quedan atrapadas en un punto. En un punto cuántico los electrones están confinados en sus tres dimensiones y por eso se dice que son sistemas de dimensión cero. Usualmente están fabricados con material semiconductor y pueden albergar desde uno a varios miles de electrones.

Sus tamaños típicos pueden variar desde unos pocos nanómetros hasta algunos micrones, pero su tamaño, su forma y el número de electrones se pueden controlar en forma muy precisa, todo esto gracias a los avances en la litografía, la química y los métodos de crecimiento capa por capa.

La física de los puntos cuánticos tiene muchas similitudes con la física de los átomos. Los niveles de energía están cuantizados debido al confinamiento de los electrones y por esa razón, se les denomina átomos artificiales. También presentan comportamientos electrónicos y ópticos similares a los de los átomos. Sin embargo, en los puntos cuánticos el número de electrones que caben en cada capa es diferente, en la primera caben dos, en la segunda cuatro, en la tercera seis, en la cuarta ocho y así en adelante. Esta diferencia se debe a que los puntos cuánticos tienen simetría circular y no esférica como en un átomo real.

Los puntos cuánticos pueden conectarse fácilmente a circuitos para estudiar sus propiedades o usarlos como dispositivos electrónicos. También se han podido acoplar varios puntos cuánticos para formar moléculas artificiales. Los niveles electrónicos por confinamiento en nanoestructuras, ha marcado a la ciencia y la tecnología, en dispositivos y aplicaciones de la vida cotidiana (Faisten y Hallberg, 2005).

El principal interés en confinar los electrones en dispositivos basados en pozos, hilos o puntos cuánticos, radica en el cambio de la energía de los niveles respecto al material volumétrico o masivo. Esto permite variar la banda prohibida de energía, en el caso de los materiales semiconductores. Por otro lado, al limitar espacialmente el movimiento de los electrones, se favorece el proceso por el cual el electrón introducido ocupa el hueco dejado por el electrón extraído.

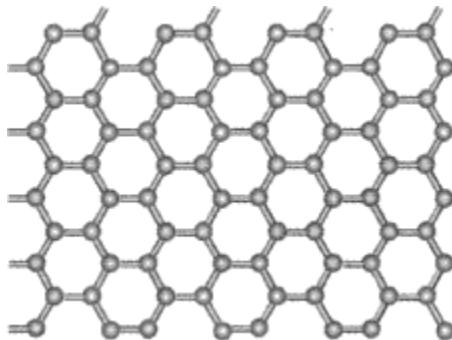


### Estructuras de carbono

El carbono es un elemento que forma una diversidad de sustancias, desde diamantes hasta el hollín. Además, es el componente básico de la química orgánica y de la vida. Por la cantidad de aplicaciones, es de especial interés las nanoestructuras formadas por este elemento.

En la unidad anterior se identificaron algunas de estas estructuras de manera general. A continuación se verán algunos aspectos de su estructura de acuerdo a los conocimientos adquiridos en este contexto.

El carbono (*C*) es un elemento con gran capacidad para enlazarse químicamente tanto a átomos de carbono como a otros elementos. Sus compuestos moleculares forman cadenas o anillos y los sistemas macroscópicos pueden tomar formas de grafito o diamante. El grafito está compuesto de arreglos atómicos bidimensionales con estructura hexagonal. Estas láminas, llamadas grafeno, se unen muy débilmente unas con otras y es posible desplazarlas con facilidad (Morán y Rodríguez, 2012).



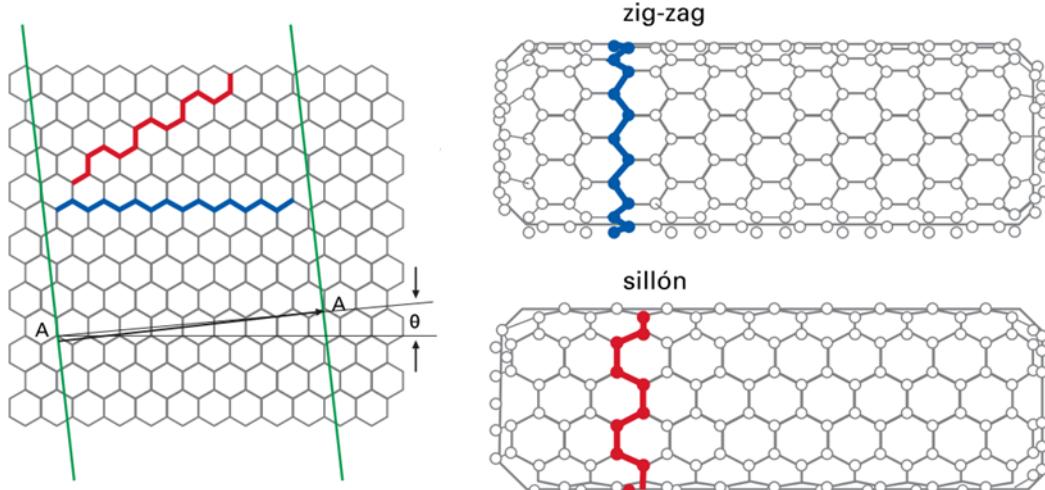
Grafeno (lámina de grafito). Fuente: tomado de Serena, (2010).

Un nanotubo se forma enrollando una lámina de grafito alrededor de un eje y uniendo los bordes por medio de enlaces entre los átomos de carbono. Los diámetros de los nanotubos varían, los más delgados tienen el mismo diámetro que la molécula *C*<sub>60</sub>, aproximadamente 7Å.

Hay una gran cantidad de maneras de enrollar la lámina, lo que provee a los nanotubos diferentes propiedades. Un nanotubo se puede caracterizar conociendo su diámetro y su helicidad, la cual viene dada de acuerdo al ángulo en el que se enrolló (Faisten y Hallberg, 2005).



En la siguiente figura se muestran dos tipos de nanotubos. Las líneas roja y azul a la izquierda, muestran en qué dirección se enrolló la lámina de grafito para obtener los diferentes tipos de nanotubos, mostrados a la derecha. El nanotubo zigzag puede ser metálico o semiconductor, según su diámetro. En cambio el tipo *sillón* siempre es metálico.



Tipos de nanotubos. Fuente: tomado de Faisten y Hallberg, (2005).

Además de estas geometrías, se pueden generar otras con helicidad. En la siguiente imagen se muestra el esquema de un corte transversal de un nantubo helicoidal.



Nanotubo helicoidal. Fuente: tomado de Faisten y Hallberg, (2005).

Como ya se ha visto, las propiedades eléctricas de un material dependen de la separación entre los estados ocupados por electrones y los estados de conducción vacíos y disponibles para que los electrones accedan a ellos. Cuanto más fácil sea el acceso a dichos estados de conducción, mayor será la conductividad eléctrica. En los nanotubos de carbono de una capa, esta separación energética varía en función de la orientación de los hexágonos con respecto al eje del tubo y del diámetro del mismo. Por tanto, sus propiedades eléctricas dependen de la geometría de la molécula (H. Terrones y M. Terrones, 2004).



Debido a su tamaño, el transporte eléctrico está cuantizado. Pueden ser usados como alambres cuánticos y son capaces de transportar densidades muy altas de corriente, de varios órdenes de magnitud mayor que la transportada por los alambres de cobre habituales (Faisten y Hallberg, 2005).

En los nanotubos no quirales (sillón y zigzag) las disposiciones hexagonales en las partes extremas del tubo son siempre paralelas al eje del tubo. Esta distribución de los átomos, permite que los electrones accedan libremente a los estados de conducción. En función del diámetro del tubo, dos tercios de los nanotubos no quirales son conductores. El resto se comportan como semiconductores. En los nanotubos quirales, los hexágonos definen un cierto ángulo con respecto al eje del tubo. Esta orientación de los átomos dificulta el acceso de los electrones a los estados de conducción. De acuerdo al ángulo de torsión, unos dos tercios son semiconductores y el resto conductores (H. Terrones y M. Terrones, 2004).

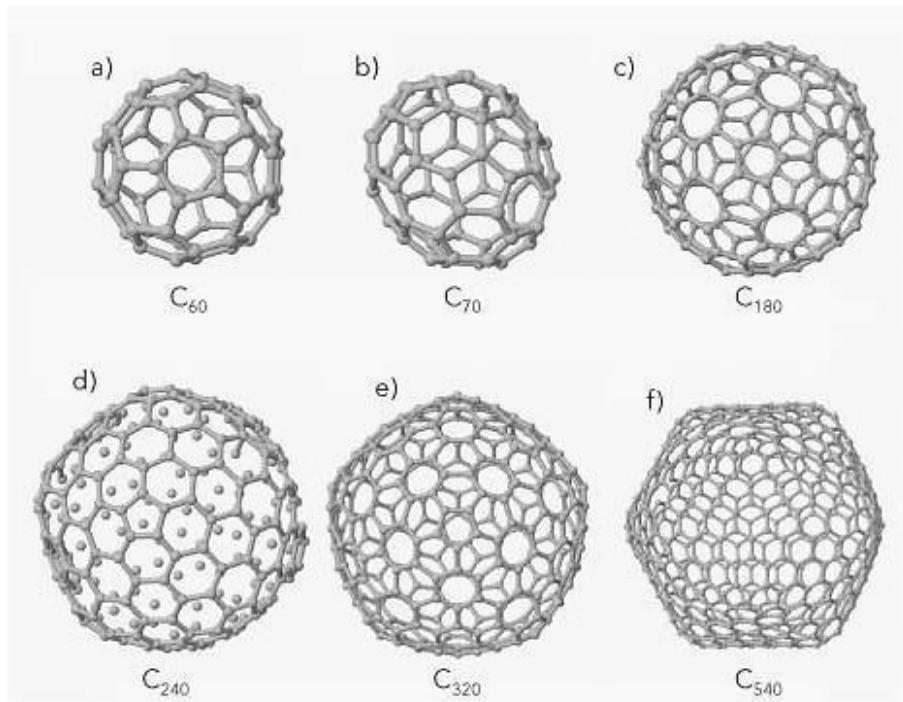
Los nanotubos resisten grandes presiones sin romperse (1.8 TPa). Puesto que la estructura cede a movimientos longitudinales, la conductividad térmica es elevada a lo largo del tubo pero escasa en la dirección perpendicular. Además de este tipo de nanotubos, llamados de pared simple, existen nanotubos formados por varios tubos concéntricos, los llamados de pared múltiple.

Otro tipo de estructura de carbono es la fullerita o  $C_{60}$  – sólido, que a diferencia de otros sólidos, tiene moléculas de 60 átomos de carbono ubicadas en los vértices de una red cúbica.

La estructura de la molécula  $C_{60}$  o fullereno, es una estructura hueca con forma de icosaedro truncado, que consiste en 12 pentágonos y 20 hexágonos. Además del fullereno, también se encuentran grandes estructuras con la misma geometría. El número de átomos necesarios para construir moléculas huecas con estructura de icosaedro truncado está dado por:

$$N = 60(\nu + 1)^2, \nu = 0, 1, \dots$$

De manera que los primeros miembros de esa familia contienen 60, 240, 540, 960..., átomos de carbono. El número de pentágonos siempre es 12, y el de hexágonos aumenta. En la siguiente figura se muestran algunos ejemplos de estas estructuras.



Estructuras de los fullerenos de carbono. Fuente: tomado de Morán y Rodríguez, (2012).

Las fulleritas, son blandas como el grafito. Sin embargo, si se comprime su volumen hasta un 70% del valor inicial, superan la dureza del diamante. Sus propiedades eléctricas varían en extremo en función del compuesto, es decir, las fulleritas puras son aislantes, sin embargo las dopadas (impurezas) con metales alcalinos se comportan como superconductores a temperaturas que alcanzan los 40K (H. Terrones y M. Terrones, 2004).



### 2.3.2. Fuerzas a escala nanométrica

Algunos de los fenómenos físicos que ocurren en las nanoestructuras, provienen de que, la geometría del material está restringida a cero, una o dos dimensiones. Además, el hecho de que el material tenga una fracción importante de los átomos en la superficie hace que los efectos superficiales dominen las propiedades de estos materiales (Montero y Schuller, 2003).

La forma geométrica que adoptan las estructuras nanométricas depende del tipo de elemento químico, del número de átomos en el sistema y de la temperatura. De los más importantes se encuentran, los formados por átomos de carbono, las estructuras de metales alcalinos y las constituidas por metales de transición.

Con el fin de predecir estas propiedades únicas, es esencial entender cómo las estructuras varían con la disminución de tamaños de cristalitos, ya que el tamaño de grano es el parámetro estructural dominante que rige las propiedades de un material. Como se vio en la unidad anterior, otro efecto que toma relevancia al disminuir el tamaño de un material, es el aumento de su superficie frente al volumen, es decir, se incrementa la relación área volumen ( $A/V$ ). Una de las características intrínsecas de la nanoescala es la falta de simetría, como la que produce la superficie, generando anisotropía. Es decir, cuando las propiedades varían de acuerdo a la dirección.

Los materiales nanocrystalinos son policristales con un diámetro de grano inferior a  $100\text{nm}$ . Como consecuencia de la disminución de las dimensiones, la fracción de átomos situados en los límites de grano o interfaces, aumenta (Wilde, 2009). Debido a que las propiedades físicas de los átomos en la interfase son diferentes a los de los átomos situados en el interior de los cristales, es de esperar que las propiedades macroscópicas se vean afectadas al disminuir el tamaño de grano. Esta característica permite diseñar las propiedades de los nanocrystalinos a través del control del tamaño de grano y de la intensidad de la conexión intergranular.

Los nanocrystalinos están generalmente, interconectados a través de las fronteras de grano o bien a través de una matriz de otro material. El aspecto más importante de estos materiales nanocrystalinos es el alto valor del cociente entre el número de átomos en la interfase,  $N_s$ , y el número total de átomos,  $N_v$ , es decir,  $N_s/N_v$ . Si llamamos  $D$  al tamaño medio de grano y  $a$  a la distancia interatómica, entonces  $N_s/N_v$  varía aproximadamente como  $a/D$ , que en el caso de granos de dimensiones nanométricas puede llegar a ser tan alto como el 30% (Hernando y González, 2000).



### Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica tiene asociada una longitud característica que se denomina *recorrido libre medio*, el cual representa la distancia promedio que un electrón recorre en el material antes de colisionar con impurezas o con los mismos átomos del material.

Cuando un trozo de metal tiene alguna dimensión comparable o menor que el correspondiente recorrido libre medio, el transporte de electrones se convierte en balístico (no se dispersan) y por tanto no se cumple la ley de Ohm.

La resistividad eléctrica es una propiedad intrínseca del material, por lo que, no debería de depender de las dimensiones. Sin embargo, se ha encontrado que esta propiedad cambia para capas delgadas de material cuyo espesor es menor a los  $100\text{nm}$ . Esta propiedad eléctrica se puede incrementar enormemente al disminuir el espesor del material.

Evidentemente, el método de preparación de las películas delgadas juega un papel importante en el valor de la resistividad, ya que depende de los efectos superficiales y más aún del tamaño de grano y las fronteras entre ellos. Se ha encontrado que las fronteras de grano son los elementos que más influencia tienen sobre la alta resistividad. En geometría de capa delgada, los electrones sufren un confinamiento cuántico que les dificulta su movimiento para desplazarse por el material, incrementando su energía (Oliva, 2005).

### Propiedades magnéticas

Los nanocristales ferromagnéticos son materiales compuestos de nanocristales magnéticos embebidos en una matriz. El aspecto relevante de estos nanocristales es el relacionado con la coincidencia de las escalas del tamaño de grano con las de las longitudes magnéticas típicas o críticas (Hernando y González, 2000).

Los materiales ferromagnéticos están formados por dominios o zonas donde la imanación es uniforme. Se requiere mucha energía para mantener dos átomos juntos de un material ferromagnético con el momento magnético antiparalelo. Por ello, la separación entre dominios no es abrupta, sino que está formada por las paredes de dominio, que son zonas en las que la imanación va girando progresivamente. El espesor de estos límites de dominio es normalmente de unos nanómetros (García, et. al. 2006).

Cuando un cúmulo de partículas es sometido a un campo magnético, el spin de los electrones se alinea con el campo. En las estructuras que contienen grandes cantidades de átomos desordenados, la alineación de los electrones no es al 100%. Sin embargo, en escalas nanométricas, es posible, debido a la pequeña cantidad de átomos involucrados y



al alto orden que poseen sus estructuras. Además, las diferencias de energía entre las dos posibles orientaciones del momento magnético son pequeñas para estas estructuras.

El magnetismo de los materiales volumétricos, está basado en la existencia de momentos magnéticos, la interacción entre estos momentos y la anisotropía. Sin embargo, en la nanoscalas, se puede tener orden magnético sin interacciones.

Como es sabido, los átomos de la superficie no son iguales que los del volumen, dado que en el volumen los átomos ven un entorno igual por todos lados, y los de la superficie ven dos zonas distintas. Además, los átomos de la superficie tienen menos enlaces, o bien tienen enlaces de otra naturaleza. Esto causa una simetría local distinta en estos átomos y por lo tanto anisotropía.

Los átomos de superficie, pueden orientar su distribución electrónica para minimizar la energía y por tanto orientar sus momentos. Por ejemplo, el oro es un material diamagnético, sus átomos no tienen momento magnético y sus capas electrónicas están completas. Sin embargo, al recubrir nanopartículas de oro con unas moléculas denominadas tioles (constituidas por carbono, hidrógeno y azufre), también diamagnéticas, la nanopartícula se vuelve ferromagnética. Debido a este enlace, hay una pequeña transferencia de carga del oro hacia la molécula, lo que hace que la última capa electrónica del oro ya no esté completa y aparezca un pequeño momento magnético, orientado en la dirección del enlace, lo que genera un momento magnético permanente que no desaparece en ausencia de campo magnético. El magnetismo en el oro es un efecto de nanoscalas. Por ejemplo, si se recubre una partícula de *Au* de 1 cm de radio con tioles, los átomos de la superficie también serían magnéticos, pero estos son solo 1 de cada cien millones. En el caso de la nanopartícula los átomos de superficie constituyen casi la mitad del total (García, et. al. 2006).

### Propiedades químicas

Otras de las propiedades que dependen del tamaño, son la reactividad química y la estabilidad estructural. Un ejemplo es la reactividad química de nanopartículas de oro.

El oro es utilizado para hacer joyas de hace milenios, debido a que es uno de los metales menos reactivos. Esto es cierto para las partículas de oro relativamente grandes. Cuando los cristalitos de *Au* tienen un tamaño del orden de 3 – 5 nm, son muy reactivos (Miranda, 2006).

La reactividad depende de la densidad de estados vacíos en la superficie, ya que las moléculas incidentes intercambian electrones. Por ejemplo, la reactividad de una película delgada de *Cu* es tres órdenes de magnitud mayor que la de la superficie de un cristal



volumétrico de *Cu*. De esta manera, la adición de una o varias capas de átomos a una superficie dada, permite modificar drásticamente la reactividad superficial (Miranda, 2006).

La catálisis es la aplicación química más importante de las nanopartículas metálicas. Los metales de transición, especialmente los metales preciosos, muestran una gran actividad catalítica para muchas reacciones. Un catalizador se define como una sustancia que afecta la velocidad o la dirección de una reacción química, pero que no es consumida de manera apreciable en el proceso. Los catalizadores pueden incrementar o reducir la velocidad de reacción. En general, el catalizador es sólido y los reactantes y productos se encuentran en fase líquida o gaseosa.

Se busca que un catalizador tenga un comportamiento reproducible, estructura estable, actividad y selectividad, distribución del tamaño de poro apropiada, bajo costo y propiedades térmicas adecuadas. Los procesos dependen en gran medida del área superficial. Esta se puede obtener, reduciendo el tamaño de las partículas o usando estructuras porosas, a fin de que los reactantes puedan tener un fácil acceso al interior del catalizador.

Las nanopartículas de oro (2 – 4 nm) se usan como catalizadores. Son muy reactivas y poseen propiedades catalíticas a temperaturas relativamente bajas. El máximo en la actividad catalítica en partículas se correlaciona con la formación de una banda de energía en la densidad de estados electrónicos en la energía de Fermi.

Con este tema finalizan los fundamentos básicos de los materiales nanoestructurados, los cuales permiten la compresión del origen de las propiedades a escalas nanométricas, permitiendo diferenciar el tipo de propiedades que se obtienen en materiales nanoestructurados a diferencia de los materiales sin nanoestructuras y volumétricos.



## Cierre de la unidad

La relación entre los fundamentos de la estructura de los materiales y sus propiedades, son necesarios para seleccionar los materiales adecuados para una aplicación particular. Los temas vistos en esta unidad son la base para comprender los principios de la ciencia de los materiales.

En esta unidad pudiste visualizar cómo las propiedades de los materiales son resultado directo la estructura a escala atómica, nanoscópica y microscópica.

En el transcurso de la unidad, se diferenciaron claramente los materiales volumétricos y a escala nanométrica, sin embargo, se debe advertir que en realidad se ha trabajado con todas las escalas mencionadas. A nivel atómico, con los enlaces de los átomos, a nivel nanoscópico en las nanoestructuras y a nivel microscópico con los aglomerados, granos, partículas entre otros, es decir, estructuras de tamaños mayores a las nanométricas.

Queda concluida la Unidad 2, con lo que ahora se tienen los fundamentos de la estructura de los materiales para abordar la tercera y última unidad, donde se tratarán las diferentes técnicas de análisis para estudiar y determinar la estructura y propiedades de los materiales.



### Para saber más



#### Configuraciones electrónicas

<http://neoparaiso.com/imprimir/elementos-quimicos/tabla-elementos.pdf>

#### Defectos

Palacios-Romero, L. M., & Pfeiffer Perea, H. (2010). Defectos puntuales: su formación, tipos de defectos y algunas propiedades en los materiales. *Materiales Avanzados No15*.

#### Nanotecnología

Fainstein, A., & Hallberg, K. (2005). La física de alambres moleculares, átomos artificiales y cavidades nanoscópicas. *Ciencia Hoy*. Obtenido de <http://www.cienciahoy.org.ar/ln/hoy84/index.htm>

Galano, A. (2010). Nanotubos de carbono como trampas de radicales libres. *Materiales Avanzados No14*.

Monroy Peláez, B. M. (2010). Nanocristales de silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares. *Materiales Avanzados No14*.

Terrones, M., & Terrones, H. (2004). Nanotubos de carbono. *Investigación y Ciencia*.

#### Tabla periódica



*Compuestos*

<http://www.ptable.com/?lang=es#Compound>

*Estructura cristalina*

<http://fisica.ciencias.uchile.cl/~emenendez/docencia/fissol/tperiod.jpg>



## Fuentes de consulta



1. Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2010). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (8a ed.). Wiley.
2. Callister, W. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales. Volumen 1*. Editorial Reverté, S.A.
3. Callister, W. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales. Volumen 2*. Editorial Reverté, S.A.
4. Chang, R. (2010). Química (10a ed.). McGraw-Hill.
5. Fainstein, A., & Hallberg, K. (2005). La física de alambres moleculares, átomos artificiales y cavidades nanoscópicas. *Ciencia Hoy*.
6. García, M. A., Marín, P., González, J. M., Crespo, P., & Hernando, A. (2006). Nanomagnetismo. *Nanociencia y Nanotecnología*.
7. Groover, M. P. (1997). *Fundamentos de manufactura moderna. Materiales, procesos y sistemas*. (1a ed.). Pearson-Prentice Hall.
8. Groover, M. P. (2010). Fundamentals of modern manufacturing (4a ed.). Wiley.
9. Guimpel, J., & Pastoriza, H. (2005). Arquitectura a escala nanoscópica. *Ciencia Hoy*.



10. Hernando, A., & González, A. (2000). Nanoestructuras magnéticas: un hito en el desarrollo de los materiales magnéticos. In A. Domínguez Rodríguez & J. Leal (Eds.), *Temas actuales en ciencia de materiales*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
11. Kalpakjian, S. & Schmid, S. R. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología* (4ta ed.). Pearson-Prentice Hall.
12. Miranda, R. (2006). Efectos de tamaño cuántico y su importancia para la reactividad y estabilidad de nanoestructuras. *Nanociencia y Nanotecnología*. Obtenido de <http://www.madrimasd.org/revista/revista35/tribuna/tribuna1.asp>
13. Montero, M. I., & Schuller, I. K. (2003). Nanoestructuras: un viaje de tres a cero dimensiones. *Real Sociedad Española de Física*. Obtenido de [www.ucm.es/info/rsef](http://www.ucm.es/info/rsef)
14. Morán López, J. L., & Rodríguez López, J. L. (2012). *Los materiales nanoestructurados*. Fondo de Cultura Económica.
15. Oliva Arias, A. I. (2005). Nuevas propiedades físicas de materiales nanoestructurados. *Ingeniería*, 9(3).  
<http://www.revista.ingenieria.uady.mx/volumen9/nuevas.pdf>
16. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Editorial Reverté, S.A.
17. Serena Domingo, P. A. (2010). *La nanotecnología*. CSIC.
18. Shackelford, J. F. (2005). *Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros* (6a ed.). Pearson-Prentice Hall
19. Terrones, M., & Terrones, H. (2004). Nanotubos de carbono. *Investigación y Ciencia*.
20. Wilde, G. (2009). *Nanostructured Materials*. Elsevier Ltd.