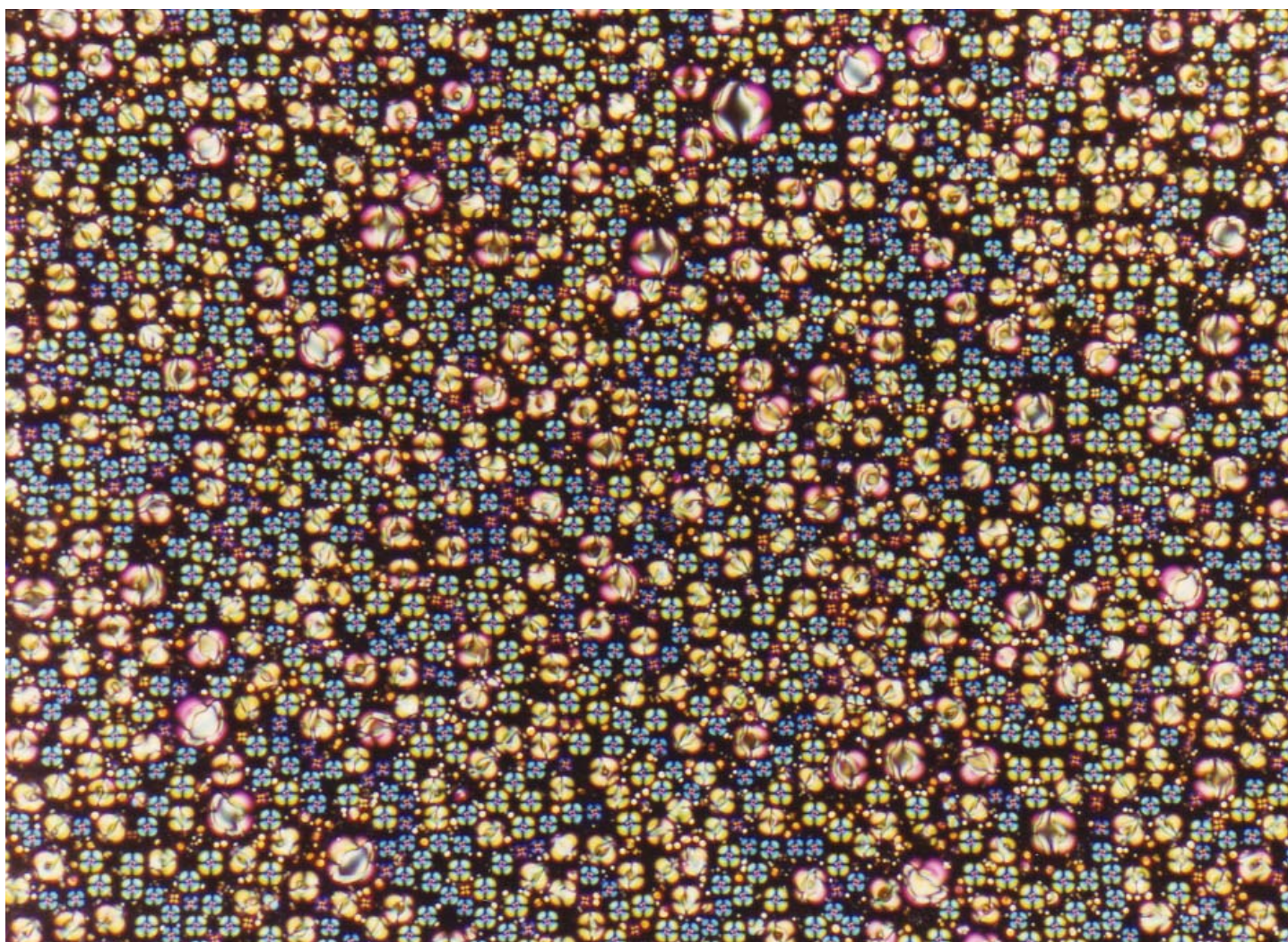


CIENCIAS NATURALES

# MATERIALES CRISTALINOS

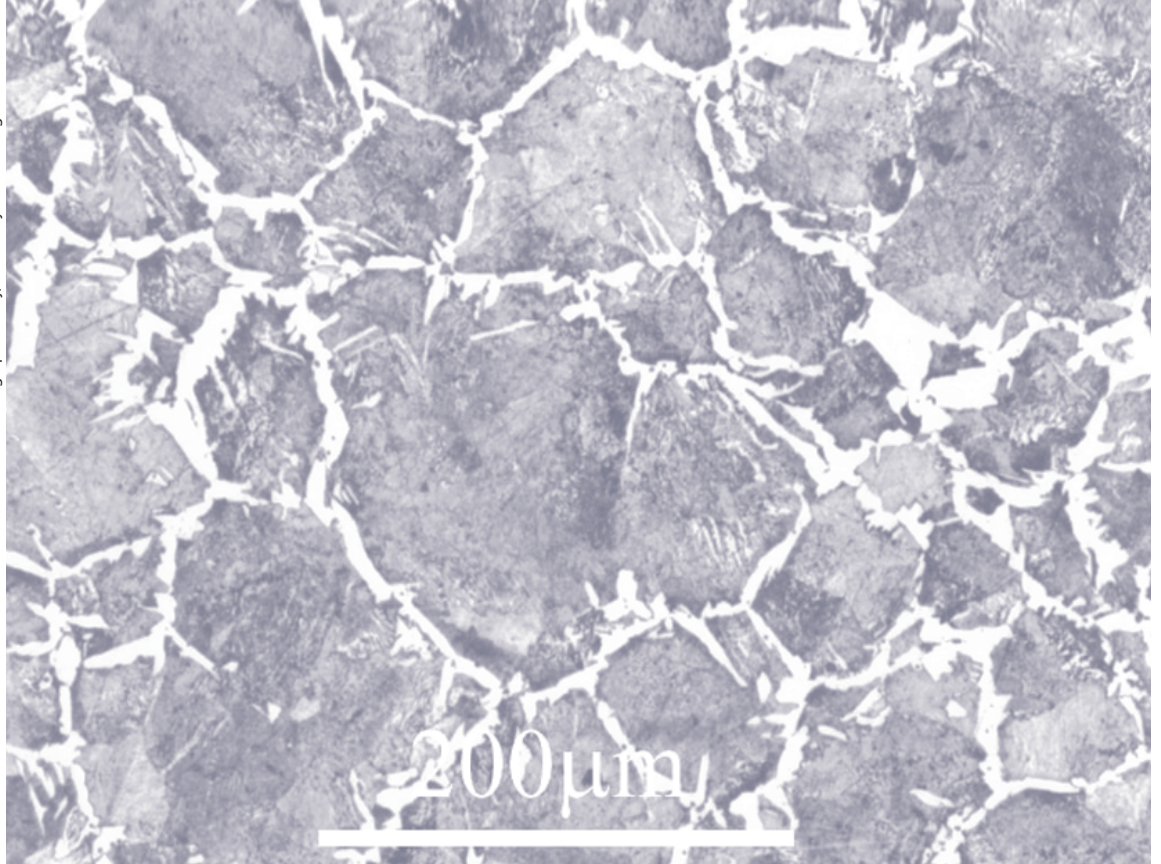


**Introducción. Sólidos cristalinos | Propiedades eléctricas de los materiales** | Conductores electrónicos | Conductores iónicos | Materiales piezoeléctricos y derivados | **El color de los materiales** | Absorción de la luz | Emisión de la luz | El láser | **Lo nuevo**

**Autores:** Dra. Sara Aldabe Bilmes (UBA y CONICET) y Dr. Fabio Doctorovich (UBA y CONICET) | **Coordinación Autoral:** Dr. Alberto Kornblihtt (UBA y CONICET)

## INTRODUCCIÓN. SÓLIDOS CRISTALINOS

© DoITPoMS Micrograph Library, University of Cambridge / Gran Bretaña



Visualización de dominios cristalinos en un acero por microscopía electrónica.

H	C	N
O	F	Na
Mg	Si	P
Cl	K	Ca
Ti	Fe	Cu
Ga	Y	Ag
I	Ba	W
Re	Pb	

Código para las imágenes 3D.

El mundo de los sólidos cristalinos es muy amplio. Los encontramos en la naturaleza, en los minerales y rocas, donde algunos cristales son particularmente grandes, como en las piedras preciosas. También los encontramos en muchos de los objetos que nos rodean, en el acero o en el aluminio, en los que el material es un conjunto de dominios cristalinos "pegados" entre sí, como se ve en la imagen microscópica del acero.

Un sólido cristalino puede pensarse como un arreglo periódico de un grupo representativo de átomos, moléculas o iones. Esto nos permite construir un cristal mediante una estructura mínima, llamada celda unidad, que trasladamos por el espacio—como si construyéramos una pared azulejada a partir

de un número mínimo de azulejos que se repiten—, y enfocarnos en un número pequeño de átomos, moléculas o iones para describir sus propiedades.

La importancia tecnológica de los sólidos cristalinos está en relación con sus propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas que son distintivas de las estructuras periódicas y en base a las cuales se fabrican muchos dispositivos de la vida actual: láseres, dispositivos emisores de luz (LED), fotómetros, celdas solares, transistores, chips, pantallas de TV, transformadores, sensores de temperatura o de humedad. Todas estas propiedades están relacionadas con la estructura del material y con la distribución de los electrones de valencia de los átomos que forman parte del cristal. Lo más interesante de

los sólidos cristalinos es que sus propiedades se pueden alterar o sintonizar controlando, mediante la síntesis, la cantidad de defectos o de impurezas en el cristal. Si bien los sólidos cristalinos tienen muchos usos por sus propiedades mecánicas, térmicas o magnéticas, en este fascículo nos referiremos sólo a las propiedades eléctricas y ópticas. Esta elección se basa en que en estas propiedades es donde más se manifiesta la importancia de la cristalinidad y de la sintonía por medio de la síntesis. En ambos casos mostraremos la relación entre la propiedad, la estructura y la composición del sólido y su aplicación en los llamados dispositivos de estado sólidos, como los empleados en microelectrónica o en algunos láseres.

## PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES

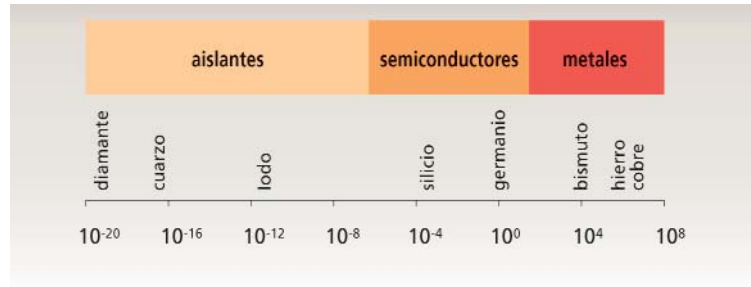
Las propiedades eléctricas están relacionadas con el desplazamiento de partículas cargadas: iones y electrones. Este desplazamiento normalmente se manifiesta como una corriente eléctrica, es decir, por el transporte de partículas con carga a través del material. Para que las partículas cargadas se desplacen es necesario entregar trabajo eléctrico, y lo usual es referir esta energía como una diferencia de potencial entre los extremos del material. Eso es lo que hacemos cuando conectamos un equipo a la red domiciliar de energía eléctrica.

- **Conductores electrónicos:** transportan electrones a lo largo del material.
- **Conductores iónicos o electrolitos sólidos:** transportan iones a lo largo del material.
- **Piezoelectrónicos, optoelectrónicos, cristales líquidos:** al modificar la celda unidad, se produce una variación de dipolos eléctricos, sin transporte neto de carga.

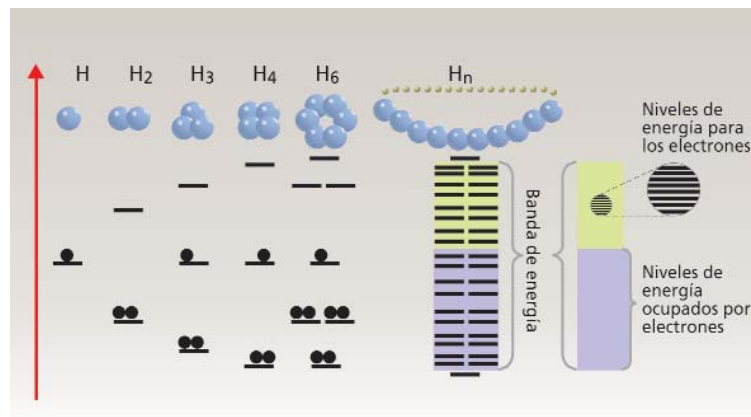
### CONDUCTORES ELECTRÓNICOS

Los conductores electrónicos se clasifican en metales, semiconductores y aislantes de acuerdo con el valor de la conductividad eléctrica (que se designa con la letra  $\sigma$ ).

Para que un material sea un conductor electrónico, para que los electrones se transporten, se requieren electrones libres, poco ligados a los átomos. Los electrones son partículas cuánticas: sólo pueden existir en estados bien definidos de energía y, por lo tanto, para ser transportados es necesario que haya estados de energía "permitidos" vacíos muy próximos a los estados de energía ocupados por los electrones. De este modo, al entregar una pequeña cantidad de energía extra, por ejemplo, aplicando



Conductividad a 25°C ( $^{\circ}\text{cm}^{-1}$ ).



Estados de energía para los electrones en una hipotética cadena lineal  $H_n$ .

una diferencia de potencial conectando el material a una fuente eléctrica, los electrones pueden ir ocupando los estados vacíos y transportarse a través de ellos.

### ESTADOS DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES EN UN SÓLIDO CRISTALINO

La distribución de electrones en un sólido cristalino resulta del enlace entre los átomos que lo componen. Cualitativamente, el modelo de enlace en los sólidos se construye del mismo modo que en las moléculas, pero teniendo en cuenta que se trata de una molécula con un número muy grande de átomos, del orden de un mol de átomos (del orden de  $10^{23}$  átomos).

La construcción de orbitales moleculares a partir de la combinación de

orbitales atómicos (visto en el fascículo anterior) también permite visualizar la estructura electrónica de los sólidos cristalinos. Imaginemos por un momento que es posible que exista una cadena de  $n$  átomos de hidrógeno, donde la distancia entre dos átomos es siempre la misma. ¿Cuál sería la configuración electrónica de este arreglo periódico de átomos de hidrógeno? Para construirla vamos agregando de a uno los átomos de hidrógeno: hacemos  $H+H$ ,  $H_2+H$ ,  $H_3+H$ , ... y obtenemos la configuración electrónica de  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$ , ...,  $H_n$  que se ve en la figura correspondiente.

La conclusión más importante de este experimento mental es que para un sistema de  $n$  átomos enlazados (con  $n$  un número muy grande), los  $n$  niveles de energía de los electrones son muy próximos entre sí y práctica-

### CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

El trabajo eléctrico es el producto de la carga transportada por el potencial:  $\Omega_{el} = q \cdot V$ .

$$\sigma = 1/\rho$$

$$\rho = RA/L$$

$R$  es la resistencia eléctrica medida experimentalmente.

$A$  es la sección del material.

$L$  es la longitud del material.

La conductividad disminuye con el aumento de la cantidad de bordes de grano y, por lo tanto, depende de la síntesis y el procesamiento del material.

**CONDUCTIVIDAD DE LOS SEMICONDUCTORES**

Los semiconductores no tienen conducción eléctrica en una única dirección. Por otra parte, salvo los metales, todos los materiales son aislantes en el cero absoluto (0 K). En los semiconductores la conductividad aumenta notablemente al aumentar la temperatura porque aumenta la cantidad de electrones en BC, mientras que en los metales hay una ligera disminución de la conductividad al aumentar la temperatura porque aumentan los choques de los electrones con los bordes del material o con sus defectos.

mente forman un continuo o banda de energía permitida para los electrones. El concepto de banda es exclusivo de un sistema periódico.

Una banda que no se encuentre totalmente llena, como la obtenida para la hipotética cadena periódica  $H_n$ , nos dice que con un pequeño aporte de energía los electrones pueden moverse a lo largo del sólido, comportándose como electrones "libres". Podemos decir que la hipotética cadena  $H_n$  es un metal —como lo son el cobre (Cu), el sodio (Na),  $ReO_3$ ,  $RuO_2$  o polímeros como poliacetileno o polipirrol—, que también presentan una banda ancha parcialmente ocupada por electrones.

Cuanto más ancha es una banda parcialmente llena, hay más estados de energía accesibles a los electrones y el transporte es más eficaz. El ancho de la banda refleja el grado de solapamiento de los orbitales atómicos; las bandas son anchas cuando el solapamiento es grande y, por el contrario,

las bandas angostas indican que el solapamiento es pobre.

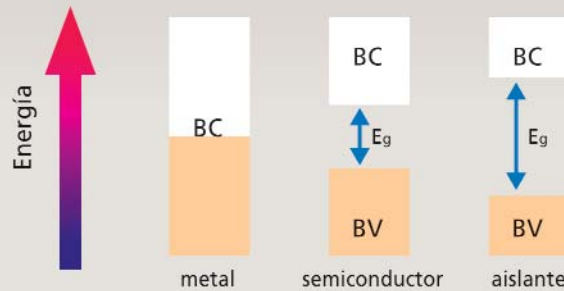
Para otros sólidos cristalinos, la construcción de la cadena de átomos ejemplificada en la página anterior da lugar a dos bandas separadas en lugar de una única banda. Este es el caso de los semiconductores, como Si, Ge, GaAs, CdS, y de los aislantes, como el diamante,  $BaTiO_3$ ,  $SiO_2$ , donde se encuentran dos bandas: una de menor energía, completamente ocupada por electrones, llamada banda de valencia (BV); otra de mayor energía, completamente vacía, llamada banda de conducción (BC). Entre ambas hay un intervalo de energía "prohibido" para los electrones,  $E_g$ , mayor para los aislantes que para los semiconductores. El diagrama de bandas resume la estructura de bandas de los materiales y su relación con el tipo de conducción electrónica que presentan.

Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedias entre los

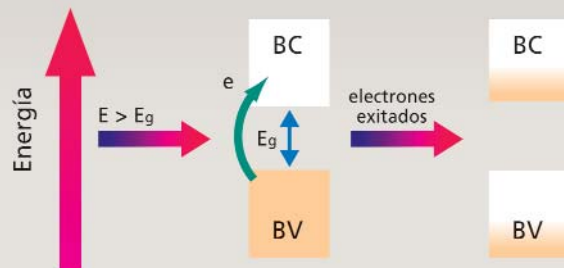
aislantes y los metales. La diferencia fundamental entre metales y semiconductores es que a bajas temperaturas los metales son buenos conductores, pero los semiconductores no lo son.

¿Por qué conducen electrones los semiconductores? Para que haya conducción eléctrica es necesario colocar de algún modo electrones en la banda de conducción, o sacar electrones de la banda de valencia, de manera tal de tener una banda parcialmente ocupada. Si se trata de un sólido cristalino ideal, sin defectos ni impurezas, pueden promoverse electrones de BV a BC entregando una energía mayor que  $E_g$ . Esta energía puede ser térmica, como la que se disipa cuando circula corriente eléctrica en un circuito, o provenir de una fuente de luz. Así, se logra que tanto BV como BC contengan electrones y estados accesibles próximos desocupados. Si la energía  $E_g$  es demasiado grande, la excitación de electrones no ocurre y el material es un aislante.

**DIAGRAMAS DE BANDAS PARA METALES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES**



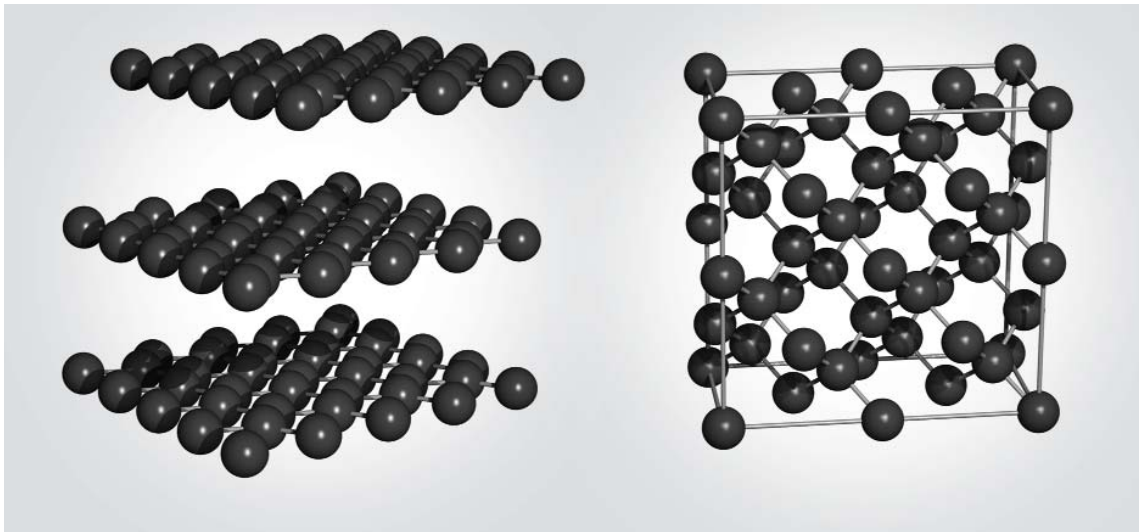
**DISTRIBUCIÓN DE ELECTRONES EN UN SEMICONDUCTOR CON  $\sigma \neq 0$**



**ESTRUCTURA Y CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA**

La construcción de la estructura de bandas parte de la suposición de un sólido cristalino ideal (infinito y sin defectos). De acuerdo con este mismo supuesto, ¿por qué el grafito es un metal y el diamante un aislante, si ambos son sólidos cristalinos compuestos por átomos de carbono?

La diferencia entre grafito y diamante es la estructura cristalina. En el grafito, cada átomo de carbono está unido a otros tres en el mismo plano por enlaces idénticos. Las interacciones entre los planos consecutivos son débiles por estar bastante alejados unos de otros, por lo que podemos pensar el grafito como un sólido en dos dimensiones; un metal en la dirección paralela a los planos y un aislante en la dirección perpendicular. En el diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro, muy próximos entre sí (1,54 Å) por enlaces idénticos. Esta diferencia en los enlaces introduce diferencias en la estructura de bandas



Estructura cristalina del grafito y del diamante.

y, por lo tanto, en sus propiedades eléctricas.

La estructura de bandas también está relacionada con la naturaleza de los átomos. Comparemos los sólidos de los elementos del grupo del carbono: carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge), estaño (Sn). Todos poseen la misma estructura que el diamante. Al bajar en el grupo pasamos de aislante (diamante,  $E_g = 5,5 \text{ eV}$ ) a metálico (estaño). ¿Por qué estos materiales presentan propiedades eléctricas tan diferentes si tienen la misma estructura cristalina? Si bien la estructura es idéntica, la distancia entre los átomos en el sólido aumenta a medida que bajamos en el grupo del carbono al estaño. En consecuencia, el solapamiento de los orbitales atómicos es menor para el estaño que para el carbono y tanto el ancho de las bandas como la distancia entre ellas ( $E_g$ ) disminuye al pasar del carbono al estaño.

**SINTONÍA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA DE SEMICONDUCTORES**

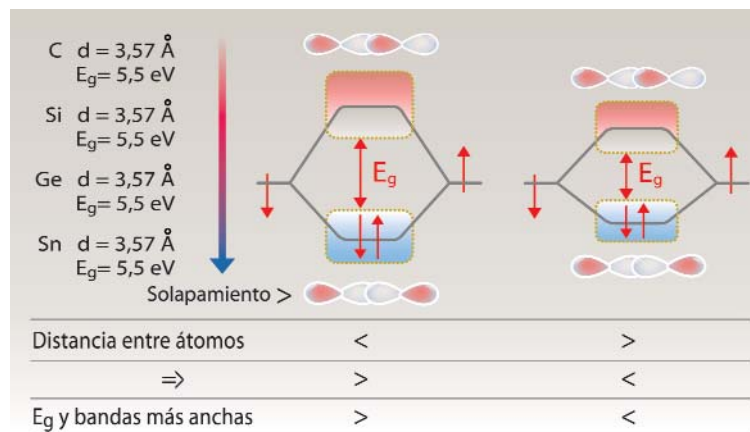
Hasta aquí nos hemos referido a sólidos cristalinos puros. Si nos apartamos un poco de esta condición, agregando cantidades definidas de algún otro elemento, sin alterar la estructura cristalina del sólido, podemos va-

riar la conductividad electrónica en forma controlada.

Al incorporar muy pequeñas cantidades de átomos extraños en un semiconductor, según cuál sea el método de incorporación, estos pueden ubicarse en intersticios de la red o sustituir algunos de los átomos del sólido. Estos átomos incorporados actúan como defectos puntuales e introducen nuevos estados de energía para los electrones en el sólido, que están localizados en el entorno del átomo extraño (no más allá de 4 o 5 distancias atómicas).

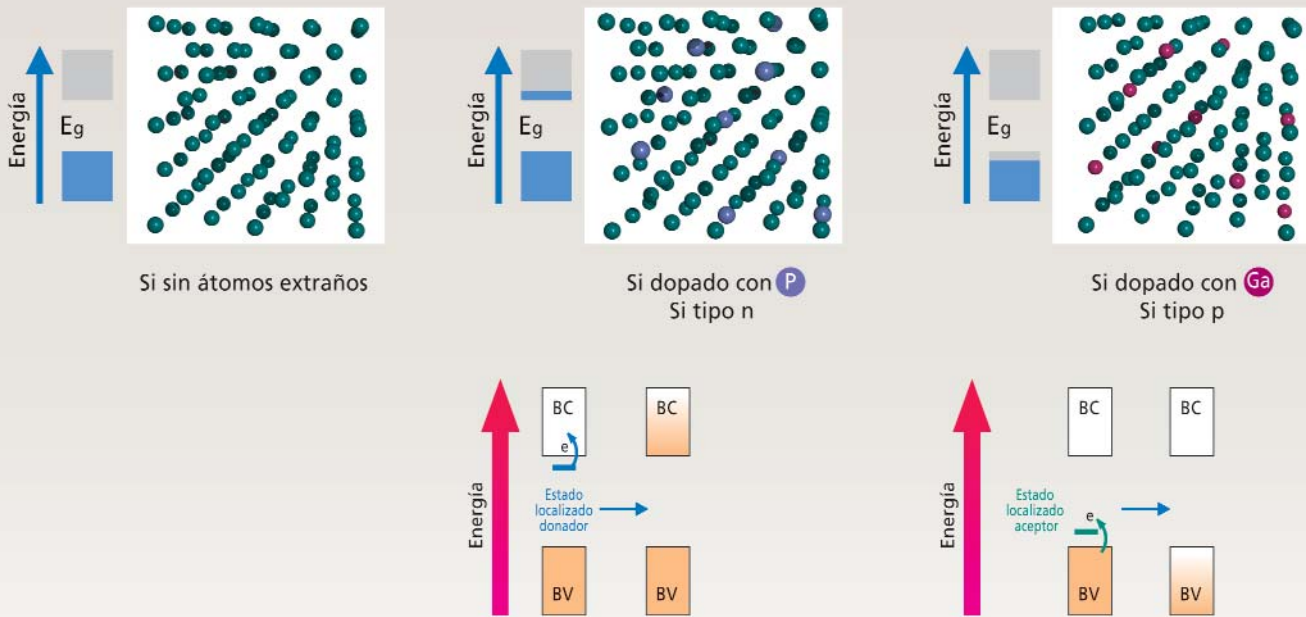
Tomemos como ejemplo el silicio, un semiconductor con  $E_g = 1,12 \text{ eV}$ . Se puede sustituir una cierta cantidad de átomos de silicio por átomos de fósfo-

ro (P) para obtener un silicio dopado con fósforo que presenta estados electrónicos cerca de BC. El silicio tiene 4 electrones en su capa de valencia mientras que el fósforo tiene 5. El electrón en exceso de cada átomo de fósforo incorporado es compartido por todo el sólido, y pasa a ser un electrón en la banda de conducción del silicio. Los semiconductores que por defectos contienen electrones en la banda de conducción son semiconductores tipo n. Por el contrario, el silicio dopado con galio presenta estados localizados cerca de BV. El galio tiene 3 electrones en la capa externa y, en este caso, el déficit de electrones por cada átomo de galio incorporado al sólido es provisto por la totalidad del sólido que envía electro-



Esquema de bandas para C y Sn con estructura de diamante.

## VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD EN EL SILICIO



nes desde la banda de valencia. Este es un semiconductor tipo p.

Cada átomo extraño que se introduce en la red de átomos de silicio es un defecto, pues no modifica la estructura cristalina ni la estructura de bandas del sólido, pero el material pasa a tener bandas que no están completamente llenas y presenta mayor conductividad electrónica que cuando está sin impurezas. Como en esta situación la conductividad no depende de la promoción de electrones de BV a BC, es prácticamente independiente de la temperatura, está controlada por la concentración de impurezas y es un material apto para componer circuitos eléctricos.

En los semiconductores tipo n, la conducción depende de electrones (partículas con carga negativa) que se mueven por estados en la banda de conducción. En el caso de los semiconductores tipo p, la conducción depende de huecos (estados electrónicos no ocupados que se comportan como partículas con carga positiva) que se mueven por estados de la banda de valencia.

## SEMICONDUCTORES Y MICROELECTRÓNICA

Uno de los aspectos interesantes de los semiconductores es el contacto entre un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p, o juntura p-n. Esta es la base de la microelectrónica. Los chips de un procesador, los circuitos integrados que encontramos en un equipo de audio, en un lavarropas, en un reloj o en el tablero del auto, los LED verdes, amarillos o rojos que indican un equipo encendido, los láseres lectores de un CD o del código de barras, las celdas solares que se emplean para recargar baterías, los sensores de luz: todos estos dispositivos están fabricados sobre la base de combinaciones de semiconductores p y n.

¿Qué sucede cuando se produce una juntura p-n? Como la concentración de electrones en cada semiconductor es diferente, los electrones tienden a pasar del tipo n al tipo p, más pobre en electrones. Lo mismo ocurre con los huecos, que tienden a pasar del tipo p al tipo n, más pobre en huecos.

Cuando se alcanza el equilibrio cesa el flujo neto de partículas cargadas. Veamos qué ocurre en la interfaz: en el semiconductor tipo n hay menor concentración de electrones que en el resto del material y un exceso de carga positiva, no móvil, debido a que parte de la carga de las impurezas (P en Si) queda sin compensar por la disminución de la concentración de electrones. En el semiconductor tipo p hay menor concentración de huecos que en el resto del material y un exceso de carga negativa, no móvil, que resulta de la carga de impurezas (Ga en Si) sin compensar.

La presencia de cargas opuestas produce una diferencia de potencial en la región de contacto. Como consecuencia de este proceso, al aumentar la concentración de electrones en el semiconductor tipo p, la energía de este aumenta con respecto a la del semiconductor tipo n.

Si aplicamos una diferencia de potencial tal que el material tipo p esté conectado al polo positivo y el tipo n al polo negativo (polarización direc-

ta), los electrones y los huecos fluirán fácilmente a lo largo del material, circulando una corriente apreciable. Por el contrario, si se conecta el semiconductor tipo p al polo negativo y el tipo n al polo positivo, electrones y huecos se alejan de los puntos de contacto y cruzan con gran dificultad la zona de la juntura. En este caso de polarización inversa, la corriente es muy pequeña, como se muestra en el diagrama de bandas de esta página. Este comportamiento de rectificación de la corriente permite diseñar dispositivos, como diodos y transistores, que realicen tareas lógicas sobre la base de dos dígitos: 1 (circula corriente) y 0 (no circula corriente).

A partir de diodos y transistores se construyen circuitos integrados cada vez más pequeños, que en la actualidad tienen un tamaño de pocos micrones. Esto posibilita la realización de millones de operaciones lógicas por

segundo, con muy poca disipación de energía (se calientan poco) lo que prolonga la vida útil de los contactos y componentes de circuito global que normalmente vemos en una plaqueta. Los primeros dispositivos electrónicos se realizaron empleando germanio, pero actualmente la microelectrónica se basa en el empleo de silicio, entre otras razones, porque es el más barato de los semiconductores, porque se puede obtener con un alto grado de pureza (99,9999%), necesaria para controlar su conductividad por dopantes, y porque se puede dopar fácilmente. El germanio, tiene un  $E_g$  (0,66 eV) menor que el silicio, por lo que la conductividad de este último es más sensible a los cambios de temperatura producidos por la corriente que circula en el dispositivo. Otros semiconductores, como el arseniuro de galio (GaAs,  $E_g = 1,42$  eV) son difíciles de obtener con alto grado de pureza.

DE SEMICONDUCTORES A METALES Y SUPERCONDUCTORES

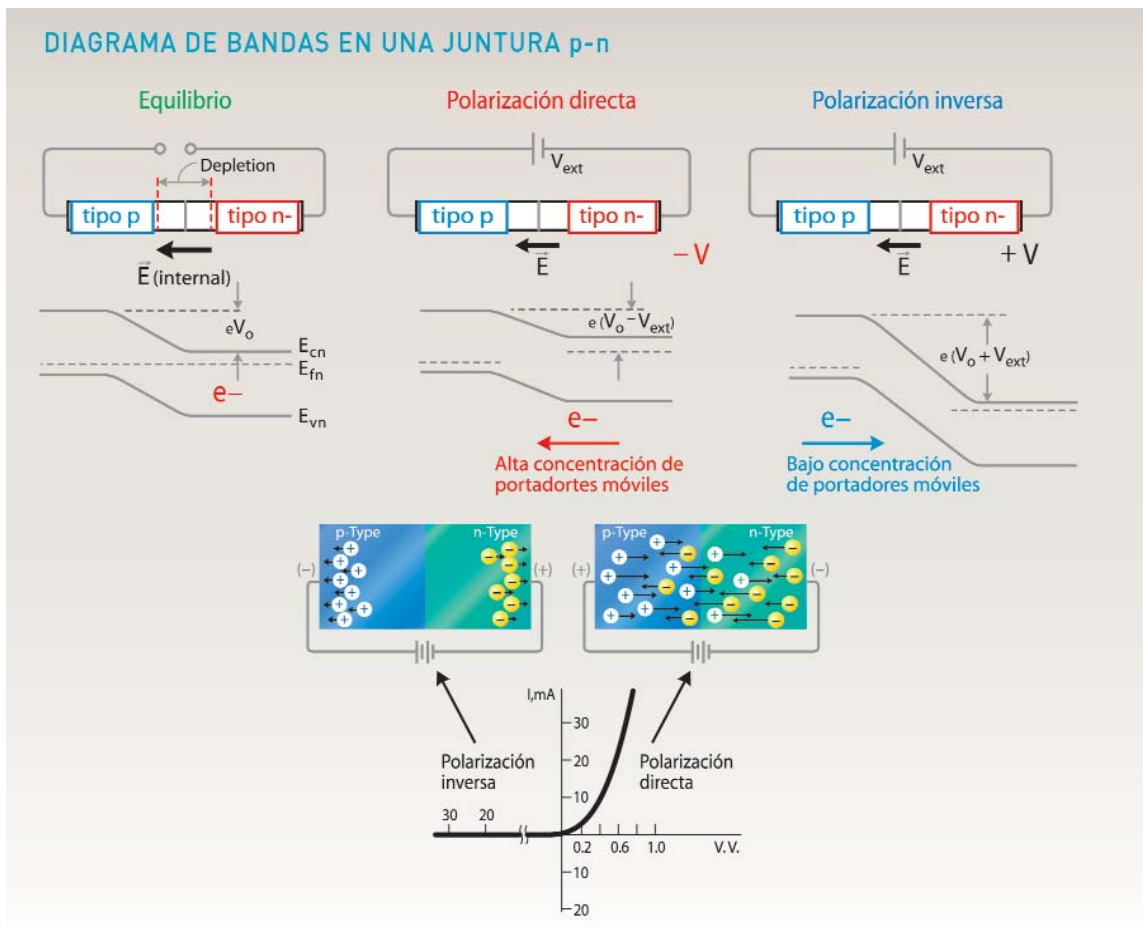
Hay materiales que presentan muy baja conductividad, pero por agregado de cantidades apreciables de otros elementos pasan a tener conducción metálica. Esto se observa, por ejemplo, en el  $In_2O_3$  cuando se le agrega Sn. Como el  $In_2O_3$  es transparente y no se colorea por agregado de Sn, este material,  $In_2O_3:Sn$ , se emplea para hacer electrodos y contactos transparentes que se utilizan en las celdas solares o para la fabricación de ventanas inteligentes que se oscurecen según el gusto del usuario. Para obtener este tipo de metales es necesario que el sólido que incorpora el tercer elemento presente una estructura muy abierta. Así no se distorsiona y mantiene la estructura.

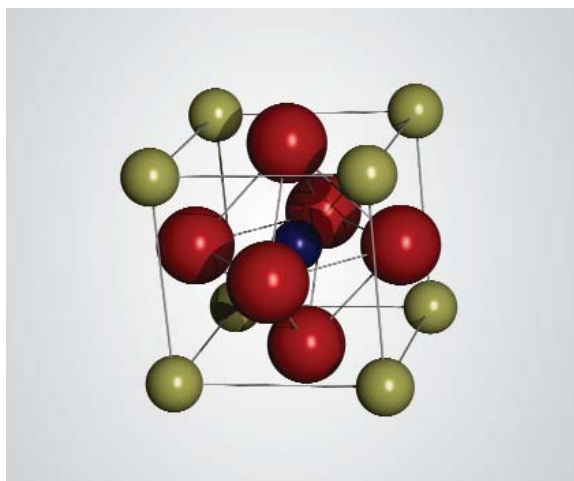
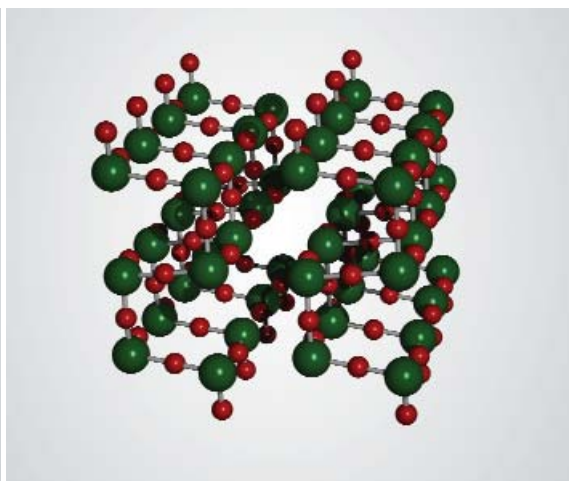
Los sólidos cristalinos, semiconductores o aislantes, que están compues-



Los circuitos integrados se han hecho cada vez más pequeños y cumplen más funciones. La moneda de la imagen permite comparar el tamaño que han tenido.

Ministerio de Educación y Ciencia / España



Estructura de  $\text{WO}_3$ .Estructura de  $\text{CaTiO}_3$ .

tos por átomos muy grandes y muy pequeños, como los óxidos de los elementos del 4° y 5° período de la Tabla Periódica, presentan estructuras cristalinas muy abiertas. En estas estructuras, como la de  $\text{ReO}_3$  o  $\text{WO}_3$ , quedan grandes espacios vacíos, con amplios intersticios que pueden alojar importantes cantidades de otros átomos sin que se produzcan distorsiones.

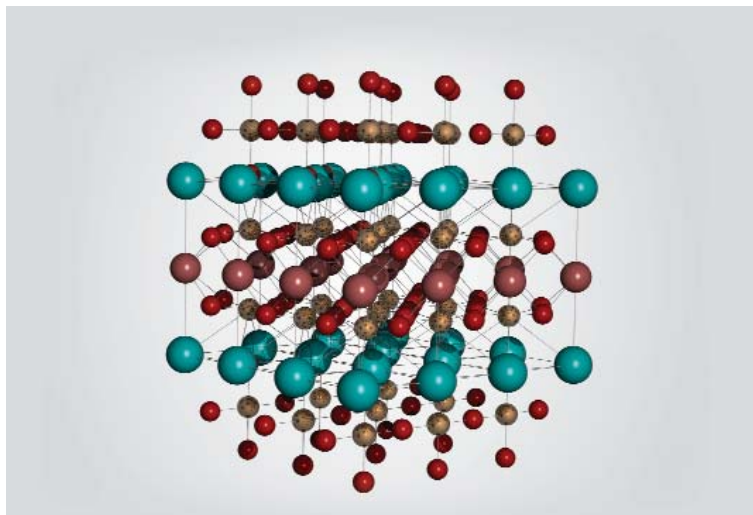
Cuando las cantidades del tercer componente son pequeñas, las impurezas no interactúan entre sí y la estructura de bandas es similar a la de un semiconductor dopado. Por ejemplo, si se incorpora sodio (Na) o litio (Li) en  $\text{WO}_3$ , como estos elementos tienden a perder su electrón de valencia fácilmente (son dadores de electrones), se obtiene un semiconductor tipo n. Pero cuando la concentración de impurezas aumenta, las interacciones entre ellas permiten la formación de una banda cuyo ancho va creciendo a medida que se incorporan más impurezas que interactúan entre sí. Esta nueva banda, que contiene electrones, puede llegar a superponerse con la banda de conducción del óxido, con lo que el material pasa a ser un metal. Este es el caso de la familia de compuestos conocida como bronce de tungsteno, por ejemplo,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , donde  $x$  es la relación de átomos de sodio con átomos de tungsteno. A partir de  $x = 0,3$ , el

compuesto resultante es un metal. Cuando  $x = 1$ , se obtiene tungstato de sodio ( $\text{NaWO}_3$ ), que presenta una estructura de perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), que tiene un átomo de sodio en el centro de cada celda.

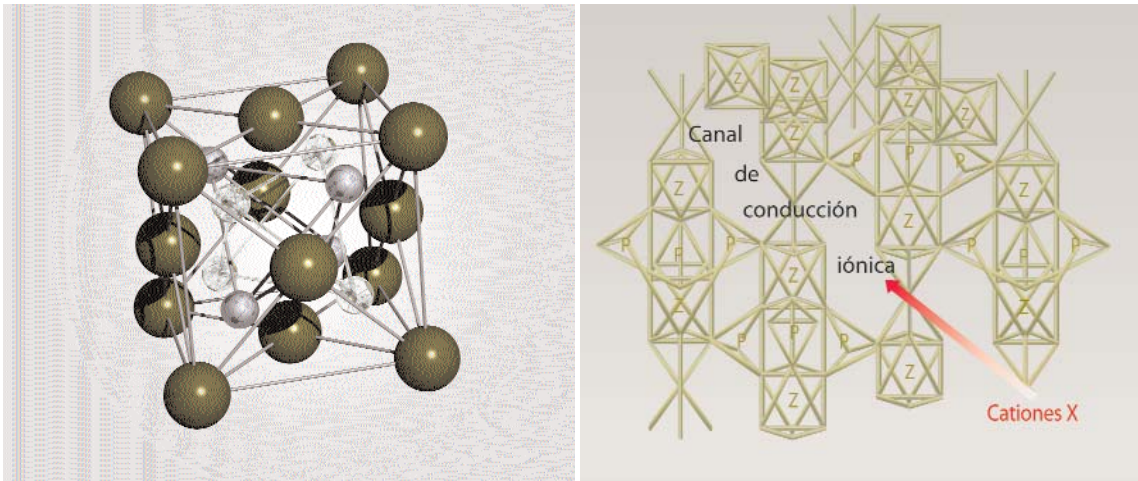
Los bronce de tungsteno presentan conductividad sintonizable de acuerdo con la cantidad de sodio (o de litio) que se agregue y, además, cambian de color al ir incorporando el tercer elemento, pasando del incoloro ( $\text{WO}_3$ ) al negro ( $\text{NaWO}_3$ ). Esta propiedad los hace interesantes para fabricar dispositivos que cambian de color por incorporación de litio o sodio, lo que se realiza fácilmente en una celda electroquímica similar a la que se

emplea para depositar cobre o níquel sobre un metal. Se obtienen así dispositivos electrocrómicos, que cambian de color cuando se aplica una diferencia de potencial en una celda electroquímica apropiada.

La estructura de perovskita se encuentra en muchos compuestos ternarios, como  $\text{CaTiO}_3$ , donde los átomos de titanio se ubican en los vértices de un hipotético cubo que contiene en el centro un átomo de calcio. Por estar formadas por átomos grandes, con una nube electrónica muy expandida (átomos muy polarizables), estas estructuras pueden distorsionarse con facilidad y presentan propiedades eléctricas muy interesantes que

Estructura del superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .





Sitios intersticiales por donde puede migrar el ion  $\text{Ag}^+$  en la red de  $\alpha\text{-AgI}$ .

Estructura de un NASICON.

veremos más adelante, pero también son metales que pueden llegar a ser superconductores.

## SUPERCONDUCTORES

La superconductividad fue observada por primera vez por Heike K. Onnes en 1911. La conductividad de los metales decrece al bajar la temperatura porque disminuye la posibilidad de que los electrones choquen con la red que está vibrando. Pero enfriando mercurio (Hg) a temperaturas cercanas a 4,2 K, Onnes observó que la resistividad del metal caía prácticamente a cero. Este fenómeno de superconductividad se supone que ocurre cuando los electrones se mueven a través del cristal en forma concertada con las vibraciones de la red.

Desde entonces se han encontrado cientos de compuestos basados en estructuras de perovskita conteniendo átomos de Cu y de lantánidos que son superconductores por encima de los 100 K. En 1986, Bednorz y Müller (premio Nobel de Física 1988) reportaron superconductividad a 35 K para  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  y poco después, superconductividad a 93 K para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . La estructura del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  es "pariente" de la perovskita y se cree que la apertura de la red es lo que permite que las vibraciones colectivas de los

átomos y el movimiento de los electrones ocurran de manera concertada aun a temperaturas relativamente altas.

## CONDUCTORES IÓNICOS

La difusión de los iones en los sólidos es normalmente bastante lenta. Esto se debe a que, para trasladarse, los iones necesitan encontrar posiciones en la red, ya sea en vacancias o en intersticios. El movimiento de los iones a través de la red puede pensarse como de saltos entre posiciones que los puedan alojar. Son electrolitos sólidos con conductividad entre  $10^{-1}$  y  $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , comparable a la de una solución concentrada de cloruro de sodio. Estos materiales se emplean como electrolitos en baterías para relojes, marcapasos, cámaras de fotos, celdas de combustible, dispositivos electrocrómicos y sensores. Para cualquiera de estas aplicaciones es imprescindible que el material no presente conductividad electrónica (aislantes), sino que los portadores de carga sean exclusivamente iones.

Los intersticios por los que pueden circular los iones pueden ser inherentes a la red, como en el yoduro de plata (AgI), o espacios vacíos por deficiencia de uno de los componentes del sólido, como en óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), deficiente en oxígeno.

En el caso de  $\text{ZrO}_{2-x}$ , compuesto no estequiométrico deficiente en oxígeno, se desplazan los aniones  $\text{O}^{2-}$  saltando de una vacancia a otra y es un conductor aniónico.

En el caso del  $\alpha\text{-AgI}$ , los cationes  $\text{Ag}^+$  son pequeños y por la estructura del material pueden alojarse en muchas posiciones de la red, sin que queden retenidos, sin necesidad de vacancias, como se ve en la figura de esta página.

Cuanto más intersticios encuentren los iones en la red, más rápido se mueven y mayor es la conductividad. Esta es una diferencia con la conducción electrónica, donde la conductividad, si bien depende de la movilidad de los electrones, está determinada por la concentración de electrones libres. A diferencia de los metales, la conductividad de los conductores iónicos aumenta cuando aumenta la temperatura, porque a mayor temperatura los iones quedan menos retenidos en la red, y aumenta así la movilidad de aquellos.

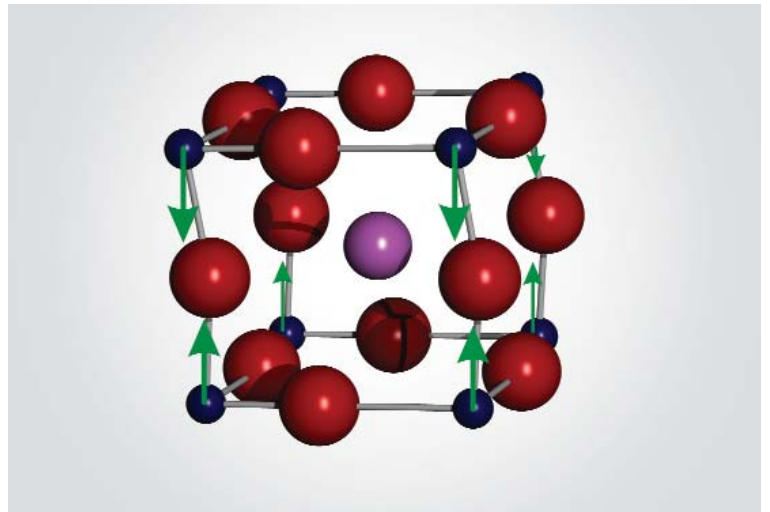
Los mejores conductores iónicos son los materiales que presentan una estructura con canales para el desplazamiento de los iones. Como los de la familia del NASICON ( $\text{XM}_2(\text{SiO}_4)$ ; X = Li o Na; M = Ti o Zr), que presentan canales entre los tetraedros  $\text{PO}_4/\text{SiO}_4$  y los octaedros de  $\text{MO}_6$  por donde circulan los cationes  $\text{X}^+$ .

## MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS Y DERIVADOS

En los materiales piezoeléctricos se genera una diferencia de potencial al producirse un pequeño desplazamiento de los átomos por aplicación de una perturbación externa. Para que esto ocurra necesitamos que el material no sea conductor electrónico y posea una estructura cristalina suficientemente abierta como para permitir que los iones puedan desplazarse, como ocurre con las perovskitas.

Para abordar este tipo de materiales tomemos como ejemplo el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) y hagamos un corte en el centro del cubo, a la altura del titanio (Ti). Si de algún modo podemos desplazar al titanio del centro del cubo, los dipolos eléctricos debidos a la diferencia de electronegatividad en el enlace Ti-O dejan de estar compensados. Entonces, al aplicar una fuerza externa tal que desplace el Ti central, se separan las cargas, produciendo dipolos y una diferencia de potencial. Hay una conversión de energía mecánica en energía eléctrica, que es lo que ocurre en muchos encendedores (chisperos).

Los materiales piezoeléctricos, como el cuarzo y el zirconato de plomo ( $\text{PbZrO}_3$ ), también son importantes por el proceso inverso: aplicando energía eléctrica podemos desplazar un objeto y posicionarlo en forma muy precisa, a escala atómica. Esto tiene múltiples usos, como los relojes de cuarzo —donde la energía suministrada por la pila hace vibrar un cristal de cuarzo, que a



Estructura de un material piezoeléctrico.

su vez posiciona la aguja del reloj— y los parlantes de audio, entre los más comunes. Dentro de este tipo de materiales en los que se produce una deformación de la estructura cristalina se encuentran también materiales piroeléctricos, en los que la distorsión se produce por efecto de la temperatura, y optoelectrónicos, donde la distorsión produce un gran cambio del índice de refracción. Dentro de este tipo de materiales, los cristales líquidos también presentan estas propiedades.

## CRISTALES LÍQUIDOS

Las pantallas de las computadoras portátiles y de los televisores planos están constituidas por cristales líquidos, materiales que, si bien fluyen como si fueran líquidos, sus moléculas se encuentran ordenadas como las de un sólido cristalino.

Las moléculas que típicamente forman cristales líquidos son o muy alargadas o muy planas, rodeadas de cadenas hidrocarbonadas largas como las de los aceites. Debido a estas geometrías particulares, los cristales líquidos presentan una ordenación anisotrópica. Por ejemplo, las moléculas alargadas se amontonan paralelamente —como los fósforos en su caja—, pero con libertad para deslizarse unas respecto de las otras a lo largo de sus ejes debido a las interacciones débiles entre las cadenas hidrocarbonadas. Las moléculas planas rodeadas de cadenas hidrofóbicas se disponen en columnas que, en forma similar a monedas apiladas, pueden desplazarse entre sí. Así, la viscosidad de estos cristales líquidos es menor en la dirección paralela a las moléculas, ya que necesitan menos energía para deslizarse unas respecto de las otras a lo largo de sus ejes que

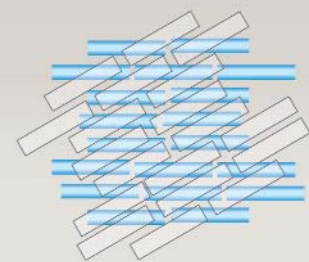
## CRISTALES LÍQUIDOS



Fase neumática

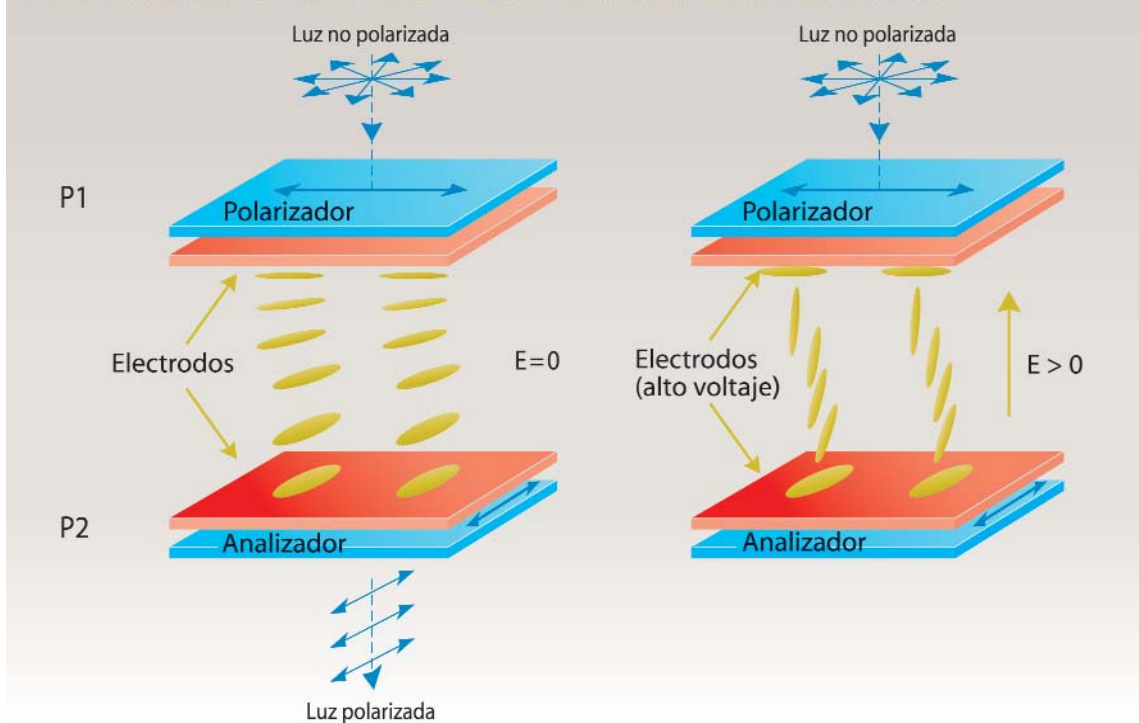


Fase esméctica



Fase colestérica

## FUNCIONAMIENTO DE UN PIXEL DE UNA PANTALLA DE CRISTAL LÍQUIDO



Los materiales anisotrópicos presentan propiedades que dependen de la dirección en que se miden. En cambio, las propiedades de un material isotrópico no dependen de la dirección en que se miden.

para moverse lateralmente. Los cristales líquidos se convierten en líquidos isotrópicos ("normales") cuando se calientan por encima de una cierta temperatura característica de cada material, dado que entonces las moléculas tienen la suficiente energía como para superar las atracciones que restringen su movimiento.

Los cristales líquidos pueden clasificarse según la disposición de las moléculas en nemáticos (del griego νῆμα, "hilo"), esmécticos (del griego σμηκτικός, "jabonoso") o discóticos. También pueden clasificarse según su modo de preparación: los termotrópicos (o colestéricos) se forman por fusión del sólido y existen durante un corto intervalo de temperatura hasta que funden completamente convirtiéndose en líquidos; los cristales líquidos liotrópicos se presentan en un intervalo de temperatura cuando ciertas sustancias se dispersan en un líquido, como algunas soluciones acuosas de detergentes y las membranas celulares.

La mayor parte de los termotrópicos presenta moléculas con un grupo cen-

tral que une dos anillos aromáticos y posee enlaces dobles o triples que constituyen un núcleo con forma de varilla. La dirección de los ejes longitudinales de las moléculas se encuentra desplazada en una capa respecto de la capa adyacente, de forma tal que la dirección de los ejes longitudinales moleculares describe una hélice. Cuando la luz incide sobre la superficie del cristal líquido se produce la reflexión con polarización circular para una determinada longitud de onda, que dependerá del avance de la hélice. Como esto último depende a su vez de

la temperatura, estos cristales líquidos cambian de color al variar la temperatura o al aplicar un potencial eléctrico. Muchas de sus aplicaciones derivan de esta variación del color con la temperatura. Por ejemplo, se utilizan en alarmas visuales de temperatura y termómetros digitales. Por otra parte, en presencia de un campo eléctrico cambia la orientación de las moléculas y se destruye la estructura colestérica. Esta reorientación produce un cambio en sus propiedades ópticas, lo que se aprovecha en las pantallas de los relojes digitales, calculadoras y computadoras.

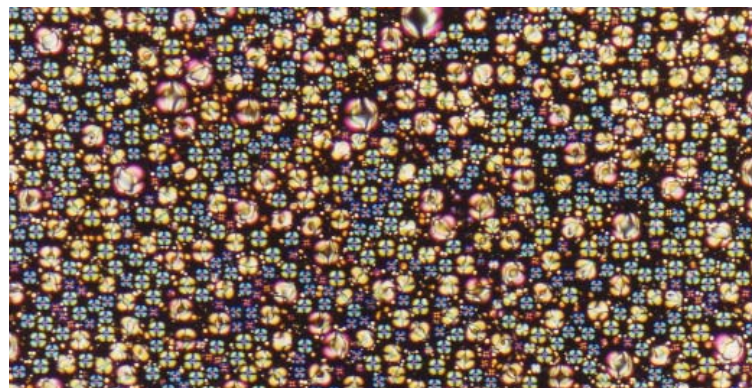


Imagen de cristales líquidos, tomada con microscopio óptico.

## EL COLOR DE LOS MATERIALES

El color es una consecuencia de la interacción de la luz con el material. La luz puede ser considerada como partículas (fotones) o como ondas electromagnéticas. La materia está compuesta por electrones que interactúan electrostáticamente con el campo eléctrico de la onda.

### ABSORCIÓN DE LUZ

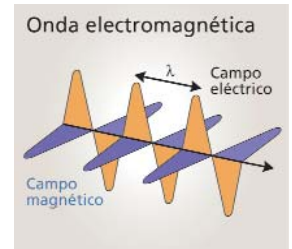
Cuando la luz incide sobre la materia, los electrones son excitados y promovidos a niveles de mayor energía sólo cuando la energía de los fotones coincide con la diferencia de energía entre un nivel ocupado y uno desocupado. De esta manera, el material absorbe la luz y en primera aproximación nuestra vista percibe el color complementario al de la luz que absorbe. Pero el color depende de otros factores, como la dispersión de la luz, que es más manifiesta cuando el material es rugoso o compuesto por pequeñas partículas. Por ejemplo, el vidrio de una ventana es "transparente" pues absorbe luz UV, que no es percibida por nuestra visión; sin embargo, el vidrio molido se ve blanco debido a la dispersión de la luz por las partículas de vidrio.

En sistemas compuestos por átomos aislados (gases atómicos), la absorción se manifiesta por la ausencia de algunos valores definidos de longitud de onda (líneas) en el total del espectro electromagnético. En sistemas compuestos por moléculas en fase gaseosa o en solución, en lugar de líneas se observan bandas de unos 50-100 nm de ancho porque hay más posibilidades de terminaciones cuando se tienen átomos entrelazados.

En los sólidos hay una gran posibilidad de transiciones que llevan a la absorción de luz:

- Las transiciones interbandas (entre la banda de valencia y la de conduc-

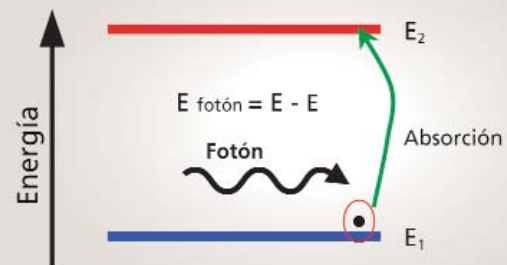
UV	100 - 400 nm	12,4 - 3,10 eV
violeta	400 - 425 nm	3,10 - 2,92 eV
azul	425 - 492 nm	2,92 - 2,52 eV
verde	492 - 575 nm	2,52 - 2,15 eV
amarillo	575 - 585 nm	2,15 - 2,12 eV
anaranjado	585 - 647 nm	2,12 - 1,92 eV
rojo	647 - 700 nm	1,92 - 1,77 eV
IR	700 - 10000 nm	1,77 - 0,12 eV



$$E = hc/\lambda = \{(4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}) / (2,998 \times 10^8 \text{ m/s})\} / \lambda$$

$$E (\text{eV}) = 1240 / \lambda (\text{nm})$$

### Espectro de absorción de átomos



Espectro de absorción de átomos



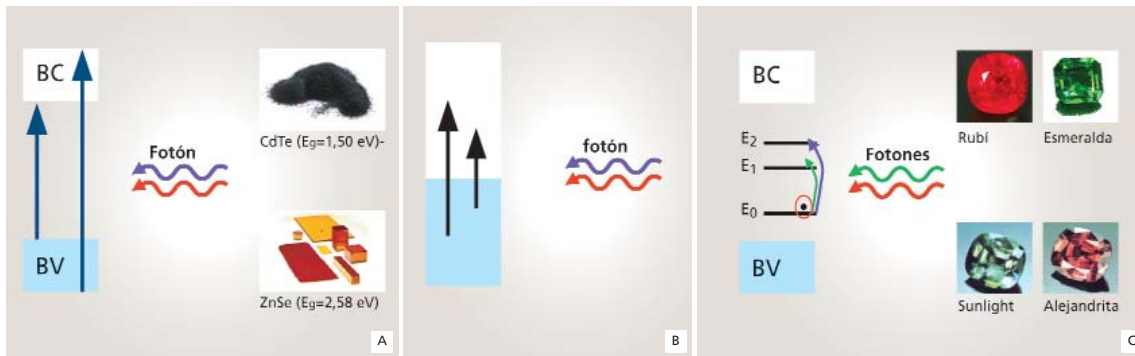
Espectro de absorción de moléculas

Espectros de absorción de la luz de acuerdo con la composición de los materiales.

ción) son características de aislantes y semiconductores. El color es indicativo de  $E_g$ .

- Las transiciones intrabandas (dentro de la banda de conducción parcialmente llena) son características de los metales. Producen el llamado "brillo metálico".

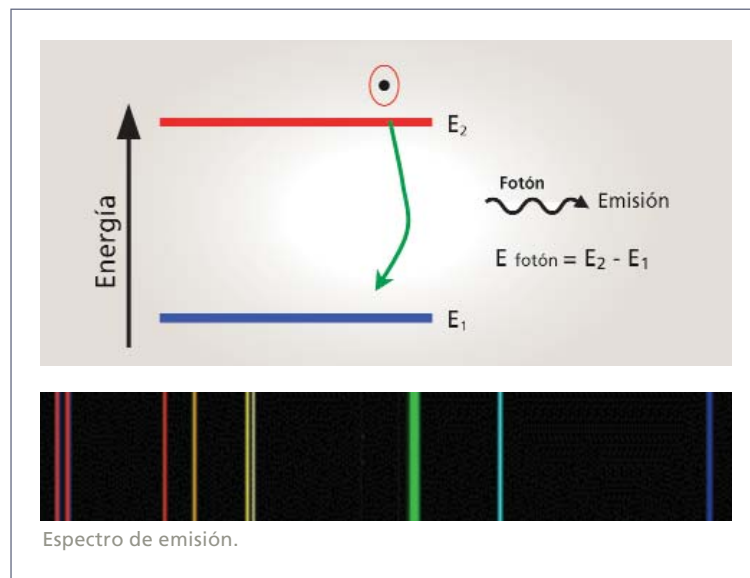
- Las transiciones entre niveles atómicos de impurezas son características de las piedras preciosas. La energía de estas transiciones (y, por lo tanto, el color del material) depende de la impureza y del sólido que la aloja, que normalmente tiene un  $E_g$  alto y bandas estrechas.



Esquema de transición interbanda (A y B) y esquema de transición entre niveles atómicos (C).

El rojo del rubí y el verde de la esmeralda se deben a la absorción del ion  $\text{Cr}^{3+}$  presente como impureza (en muy pequeñas cantidades con respecto del sólido anfitrión) en alúmina y aluminosilicato de berilio, respectivamente. En ambos casos hay una excitación desde el nivel  $E_0$  a los niveles  $E_1$  y  $E_2$ , pero la posición de estos niveles se modifica de acuerdo con la estructura de la matriz. Por estar incluidos en un sólido, los niveles  $E_0$ ,  $E_1$  y  $E_2$  no poseen una única energía definida como cuando los átomos o iones se encuentran en fase gaseosa, sino que se encuentran en un intervalo (pequeño) de energía que da origen a bandas (angostas) de absorción en lugar de líneas.

Volviendo al ejemplo anterior, en el rubí, las transiciones  $E_0 \rightarrow E_1$  y  $E_0 \rightarrow E_2$  absorben la luz verde-amarilla y violeta, respectivamente, dejando pasar todo el rojo y un poco del azul. En la esmeralda, las transiciones  $E_0 \rightarrow E_1$  y  $E_0 \rightarrow E_2$  absorben el anaranjado-rojo y el violeta, dejando pasar todo el verde azulado. En la Alejandrita, las transiciones  $E_0 \rightarrow E_1$  y  $E_0 \rightarrow E_2$  absorben el amarillo-anaranjado y el violeta, dejando pasar bastante del rojo y del azul-verde. Cuando se ilumina con luz solar, en la que domina el azul, la Alejandrita se ve como la esmeralda porque la luz azul reflejada es más intensa. Cuando se ilumina con luz de una lámpara incandescente, donde domina el rojo-amarillo, la Alejandrita se ve como rubí porque la luz reflejada que domina es roja.



## EMISIÓN DE LUZ

La emisión de luz o luminiscencia es una consecuencia del decaimiento de los electrones que componen la materia de un estado excitado a uno más estable, de menor energía.

El estado excitado puede alcanzarse al recibir energía de cuatro maneras diferentes:

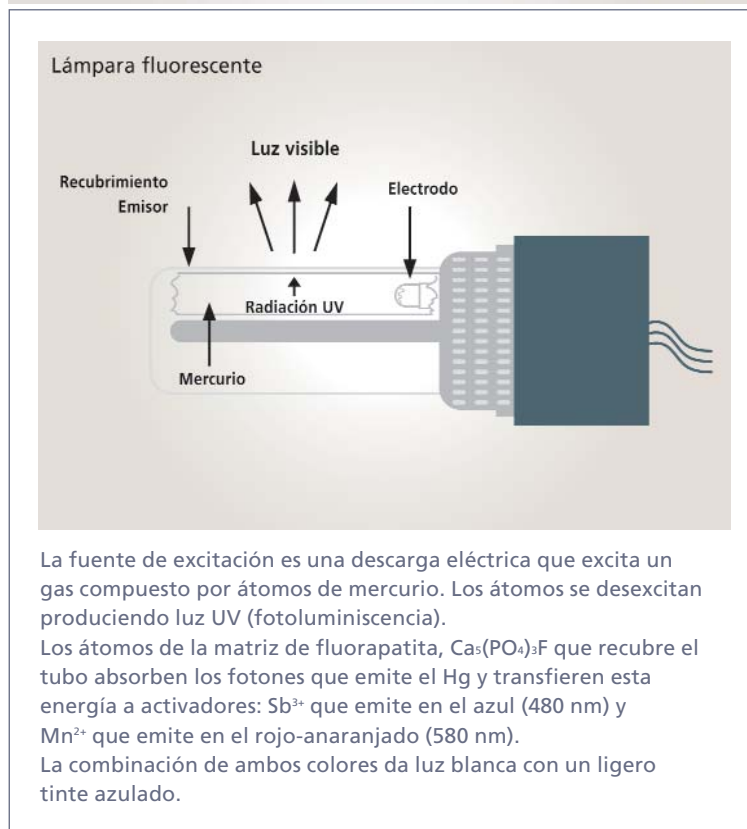
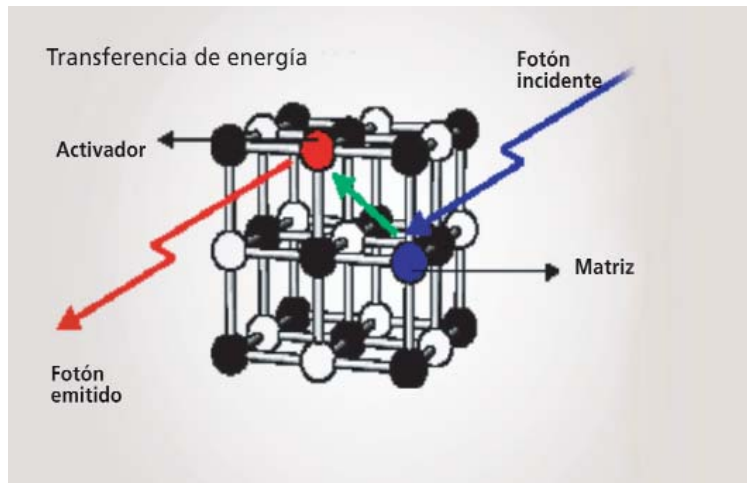
- Haciendo incidir fotones (fotoluminiscencia), como en las lámparas fluorescentes.
- Entregando energía eléctrica (electroluminiscencia), como en los LED.
- Por impacto de electrones (catodoluminiscencia), como ocurre en la pantalla de TV.
- Por reacciones químicas que producen moléculas en un estado exci-

tado (quimiluminiscencia), como lo hacen las luciérnagas.

En la mayoría de los casos, el decaimiento de un estado excitado a uno de menor energía libera energía en forma de calor, y sólo cuando se dan ciertas condiciones este decaimiento es con emisión de un fotón.

Las pequeñas cantidades de átomos o iones incorporados en una matriz de un sólido aislante que producen cambios notables en el color del material también pueden dar lugar a efectos de luminiscencia. El rubí, por ejemplo, da una intensa luminiscencia roja, pero no así la esmeralda.

En los fósforos (que no tienen nada que ver con la fosforescencia ni con las cerillas que se utilizan para encen-



der el fuego), al ser iluminados los átomos que componen la matriz, absorben la energía de los fotones y transfieren esta energía a un átomo incorporado a la matriz o activador. Con esta energía, los electrones pasan a un estado excitado y cuando este decae al nivel fundamental emite un fotón que produce luz de un color definido. Este es el mecanismo con el que operan las lámparas fluorescentes y las pantallas de TV.

## EL LÁSER

Láser es un acrónimo (en inglés) de Amplificación de Luz por Estimulación de la Radiación Emitida.

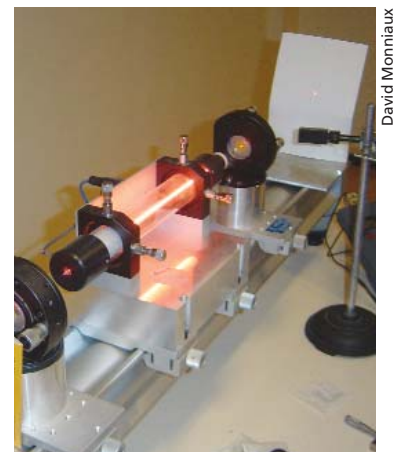
La estimulación es lo que diferencia la emisión láser de la emisión espontánea que se produce en una lámpara, en un LED o en una pantalla de TV. "Emisión estimulada" significa que el decaimiento desde un estado excitado a otro de menor energía con emi-

sión de un fotón puede ser asistido por fotones con energía mayor o igual que la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el decaimiento.

La emisión estimulada tiene la misma fase y la misma energía para todos los fotones emitidos (en la jerga, es coherente y monocromática). Por otra parte, la emisión estimulada produce amplificación, ya que por cada fotón que incide se obtienen dos. El requisito para obtener emisión estimulada es lograr que del conjunto de átomos o moléculas que tenemos, la mayoría esté en el estado excitado. Normalmente esto es al revés y aunque hagamos incidir luz u otra radiación, la mayor parte de los átomos o moléculas está en estado fundamental. Por todos estos motivos, el haz de un láser es poco divergente y muy intenso.

En 1960, Maiman demostró experimentalmente que era posible invertir la población del estado excitado acumulando electrones en un estado metaestable. Así se fabricó el primer láser de rubí, en el que la emisión láser corresponde a la desexcitación del  $\text{Cr}^{3+}$ .

Para obtener emisión estimulada es necesario, además, contar con una gran cantidad de fotones que produzcan la estimulación. Para lograrlo se confina el medio que produce la emisión entre dos espejos, uno totalmente reflector y otro parcialmente. Así se logra amplificar cada vez más la emisión estimulada.



Experimento con luz de láser.

## LO NUEVO

La búsqueda de nuevos materiales es un tema que ocupa a investigadores, tecnólogos e industriales. El esfuerzo está puesto en el desarrollo de estrategias de síntesis que permitan producir materiales y dispositivos con propiedades adecuadas y específicas para un uso determinado.

Actualmente hay una demanda cada vez mayor de fibras más resistentes, cerámicos más resistentes, polímeros resistentes a altas temperaturas, materiales fotosensibles, pero el mayor esfuerzo está puesto en el desarrollo de materiales híbridos, combinaciones de macromoléculas con partículas cristalinas para circuitos integrados, dispositivos eléctricos y ópticos, implantes médicos y, especialmente, para dispositivos inteligentes que combinan sensores y actores. Estas estructuras no pueden sintetizarse por moldeado o extrusión, sino que requieren una serie de reacciones químicas secuenciales muy controladas donde las moléculas pasan a ser los ladrillos de una estructura, conectándose entre sí por interacciones intermoleculares. Esta química que va más allá de la molécula (química supramolecular) imita las construcciones jerárquicas de la naturaleza, del ADN o de la membrana celular, donde las moléculas se "comunican" y se "autoorganizan". Estos conjuntos autoorganizados, a su vez, sirven de molde para el crecimiento de estructuras extendidas. En cierto modo, se intenta copiar la naturaleza, donde encontramos organismos que sintetizan materiales blandos con superficies curvas estructurados con "ladrillos" cristalinos, como las ostras, que construyen nácar, constituido por capas alternadas de  $\text{CaCO}_3$  cristalino ligadas por proteínas.

### LA INVESTIGACIÓN EN MATERIALES CRISTALINOS EN LA ARGENTINA

- Diseño, síntesis, propiedades y aplicaciones de materiales avanzados:** Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencia Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (Cukiernik, Aramendia, Calvo); Departamento de Física, Facultad de Ciencia Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (Martínez, Bekeris); Instituto Balseiro, Bariloche (Fainstein, Zyzper); Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Córdoba (Carbonio); Departamento de
- Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (Sirkin, Arcondo); Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica (Soler-Illia, Regazzoni); INIFTA, Universidad Nacional de la Plata (Requejo, Salvarezza).
- Aspectos teóricos:** Departamento de Física, Facultad de Ciencia Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (Brudny, Tamborenea, Depine).



Facundo Carreiro

La Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, un importante centro de investigación en Ciencia de Materiales.

## EPISTEMOLOGÍA

### Agustín Adúriz-Bravo

Habíamos planteado en el fascículo anterior que lo que distingue las diferentes disciplinas científicas no es su objeto de estudio, que puede ser común a muchas de ellas, sino más bien otros dos elementos: la mirada que aportan sobre ese objeto (es decir, los modelos que construyen) y la finalidad con la que lo estudian (que determina qué intervenciones se realizan y qué metodologías se ponen en juego para ello).

Volvamos por un momento a concentrarnos en la cuestión de las múltiples finalidades de las disciplinas. La emergente ciencia de materiales se propone, además de entender las propiedades de los sólidos, diseñar sólidos para distintos usos específicos. Es decir, este campo interdisciplinario posee, junto con una finalidad explicativa (característica de las ciencias), una finalidad fuertemente transformadora del mundo: desea "alterar o

sintonizar" las propiedades de los cristales introduciéndoles impurezas, con el fin de hacerlos útiles para muy diversas aplicaciones. Por ello podemos decir que, además de un campo científico, la ciencia de materiales es un campo tecnológico.

Pero si bien los aspectos prácticos, aplicados, del campo de la ciencia de materiales son fundamentales para otorgarle la identidad que tiene hoy en día, el diseño de un amplio espectro de materiales con propiedades eléctricas y ópticas "a medida", objeto de este fascículo, es posible merced a una comprensión profunda de esas propiedades en términos de la estructura submicroscópica (a nivel atómico) de tales materiales. Esta es la idea que actualmente se tiene de la tecnología: se trata de una intervención práctica, pero no conseguida por "ensayo y error", sino fundamentada en saberes teóricos, que permiten diseñar soluciones para los problemas surgidos de la voluntad de transformar el mundo para mejorarlo.

En relación con esto, resulta difícil determinar hasta dónde la ciencia de materiales sólo describe, clasifica, explica y predice por medio de sus modelos teóricos y a partir de dónde comienza a utilizar y a enriquecer esos modelos para crear nuevos materiales que solucionen problemas prácticos. Por tal razón es que podemos aplicar también a la ciencia de materiales el concepto de tecnociencia: en este tipo de disciplinas, los aspectos teóricos y la intervención sobre la realidad se resignifican y potencian mutuamente.

La idea de tecnociencia nos permite delinear una concepción de ciencia novedosa, más dinámica y compleja, y muy alejada de la imagen del sentido común que circula en la población general y en los medios de comunicación masivos. Desde una mirada ingenua, se divide la ciencia "pura", teórica, de la tecnología linealmente derivada de ella, a modo de aplicación directa a la realidad. La epistemología nos enseña que la tecnología interactúa ricamente con los modelos científicos al generar nuevos pro-

blemas teóricos y permitir nuevos dispositivos, intervenciones y abordajes metodológicos.

La "imagen de ciencia" que circula en el gran público contiene, además de esta consideración errada de la tecnología como ciencia aplicada, muchas otras distorsiones en la comprensión de la naturaleza del conocimiento y de la actividad científicas. Tales distorsiones traen aparejadas consecuencias negativas de cierta gravedad; entre ellas, mencionaremos dos. Primeramente, la sociedad en general mantiene una concepción "elitista" de la ciencia y se autoexcluye de las decisiones en política científica, favoreciendo así la tecnocracia. Y en segundo lugar, mucha gente ve la ciencia como un cuerpo de conocimiento acabado y verdadero, creado en un ámbito especialmente solemne y críptico. Esto hace que en general no se apliquen ideas ni procedimientos científicos al enfrentar problemas cotidianos, lo que permite el avance de las pseudociencias y las creencias irracionales.

#### Bibliografía

- Aldabe, S., P. Aramendía, C. Bonazzola y L. Lacreu: *Química II. Química en acción*, Buenos Aires, Colihue, 2004.
- Aldabe, S., P. Aramendía y L. Lacreu: *Química I. Fundamentos*, Buenos Aires, Colihue, 1999.
- Shriver, D. F., P. W. Atkins y C. H. Langford: *Química inorgánica*, Barcelona, Reverté, 1998.
- Smart, L. y E. Moore: *Química de estado sólido*, México, Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.

#### Agradecimientos

El equipo de Publicaciones de la Dirección Nacional de Gestión Curricular y Formación Docente agradece a las siguientes instituciones y personas por permitirnos reproducir material fotográfico y colaborar en la documentación de imágenes: Grupo de SolGel y David Levy, Dpto. Materiales Particulados, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (España); DoITPoMS Micrograph Library, University of Cambridge (Inglaterra); Ministerio de Educación y Ciencia (España), David Monniaux, Facundo Carreiro.



**Ministro de Educación, Ciencia y Tecnología**, Lic. Daniel Filmus  
**Secretario de Educación**, Lic. Juan Carlos Tedesco  
**Subsecretaría de Equidad y Calidad**, Lic. Alejandra Birgin  
**Directora Nacional de Gestión Curricular y Formación Docente**,  
 Lic. Laura Pitman

**Coordinadora del Área de Ciencias Naturales**, Lic. Nora Bahamonde  
**Coordinadora del Área de Desarrollo Profesional**, Lic. Silvia Storino  
**Coordinadora del Programa de Capacitación Explora**, Lic. Viviana Celso  
**Coordinadora de Publicaciones**,  
 Lic. Raquel Franco

**Coordinación y documentación**,  
 Lic. Rafael Blanco  
**Edición**, Lic. Gonzalo Blanco  
**Diseño y diagramación**,  
 DG María Eugenia Más  
**Corrección**, Norma A. Sosa Pereyra  
[www.me.gov.ar](http://www.me.gov.ar)