



# TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA 2021

Editores

José Núñez González

Arlette Arizbe Santiago de la Cruz

Oracio Navarro Chávez

Joel Vargas Ortega



Instituto  
de Investigaciones  
en Materiales-UNAM

ESCUELA  
NACIONAL  
DE ESTUDIOS  
SUPERIORES  
  
UNIDAD MORELIA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNIDAD MORELIA  
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA

## Temas Selectos en Ciencia de Materiales y Nanotecnología

Este libro es un esfuerzo colectivo del Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia y la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia de la UNAM.

Autores: Alfredo Raya Montaña, José Núñez González, César Rodrigo Ruiz Camou, Joaquín de la Torre Medina y Armando Reyes Montero.

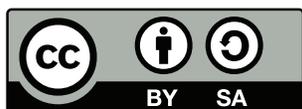
Editores: José Núñez González, Arlette Arizbe Santiago de la Cruz, Oracio Navarro Chávez y Joel Vargas Ortega.

Primera Edición, Formato Digital, 2023

Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM  
Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701  
Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta  
C.P. 58190 Morelia, Michoacán, México  
[www.iim.unam.mx/unidadmorelia/](http://www.iim.unam.mx/unidadmorelia/)

Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia, UNAM  
Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701  
Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta  
C.P. 58190 Morelia, Michoacán, México  
[www.enesmorelia.unam.mx/](http://www.enesmorelia.unam.mx/)

ISBN: 978-607-30-7484-1 (libro electrónico).



Este trabajo está sujeto a una licencia internacional  
Creative Commons Reconocimiento - Compartir Igual 4.0.

Las imágenes u otro material de terceros en este artículo están incluidos en la licencia Creative Commons del trabajo, a menos que se indique lo contrario en la línea de crédito. Si el material no está incluido bajo la licencia Creative Commons, los usuarios necesitarán obtener permiso del titular de la licencia para reproducir el material. Para ver una copia de esta licencia, visite <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE107920.

Hecho en México.

# Prólogo

La ciencia de materiales es sin duda, hoy en día, una de las áreas de mayor relevancia a nivel mundial por su inmensa variedad de aplicaciones, desde la obtención de nuevos productos en la medicina (motores moleculares), hasta sus aplicaciones en la aeronáutica. En particular, la nanotecnología en los materiales se enfoca a estudiar la manipulación de la materia al nivel de los átomos y moléculas, lo que nos lleva sin duda a poder explotar el extraordinario mundo de la mecánica cuántica. Este es el marco de referencia de la XVI Escuela de Ciencia de Materiales y Nanotecnología (ECMyN).

La XVI-ECMyN realizada en las instalaciones del campus de la UNAM en Morelia, del 8 al 12 de noviembre del 2021, es la continuación de una serie de escuelas que ha venido realizando la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con el fin de contribuir al desarrollo regional de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. En esta ocasión, dicho evento se realizó en conjunto con la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentable de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) de la UNAM, campus Morelia. En este sentido, la ECMyN representa ya un foro tradicional de discusión sobre los diferentes materiales, poniendo un énfasis particular en los materiales novedosos y sus diferentes aplicaciones tecnológicas.

La XVI-ECMyN contó con la participación de cinco ponentes del más alto nivel. En este sentido, el presente libro de tópicos selectos de ciencia de materiales y nanotecnología presenta en detalle algunos de los temas, de gran relevancia y actualidad, que fueron impartidos por los ponentes de dicha Escuela. En el primer capítulo se discuten con todo el formalismo y desde el punto de vista electrónico los materiales de Dirac, en el segundo capítulo se presenta a detalle un análisis del ciclo de vida para diversos materiales, el tercer capítulo nos muestra tanto las propiedades básicas como la gran variedad de aplicaciones de los nanoalambres, y por último, un cuarto capítulo nos muestra una descripción de las cerámicas avanzadas y su capacidad para adaptarse a una diversidad de usos: eléctricos, magnéticos, ópticos, biológicos, entre otros.

Finalmente, deseamos agradecer a todos los participantes de esta XVI-ECMyN su valiosa contribución para el éxito de la misma. Igualmente, esperamos que este libro pueda facilitar el entendimiento de los temas de frontera de la Ciencia de Materiales que aquí se discuten en detalle.

J. Núñez, A. Santiago, O. Navarro, y J. Vargas

# Índice

<b>1 Ecuación de Dirac y los materiales modernos</b>	<b>1</b>
1.1 Resumen . . . . .	1
1.2 El origen de la ecuación de Dirac . . . . .	2
1.2.1 Preliminares . . . . .	2
1.2.2 Partículas cuánticas relativistas . . . . .	6
1.2.3 Dirac y su ecuación . . . . .	7
1.2.4 Soluciones y contenido físico . . . . .	10
1.3 Ecuación de Dirac en una dimensión espacial . . . . .	12
1.3.1 Soluciones a la ecuación de Dirac . . . . .	13
1.3.2 Cadena lineal . . . . .	13
1.3.3 Cadena corrugada . . . . .	15
1.3.4 Modelo de Su–Schrieffer–Heeger . . . . .	18
1.3.5 Modelo de Jackiw-Rebbi . . . . .	20
1.4 Ecuación de Dirac en 2D . . . . .	23
1.4.1 Representación irreducible . . . . .	23
1.4.2 Representación reducible . . . . .	25
1.4.3 Ecuación de Dirac en un campo magnético . . . . .	29
1.5 Comentarios finales . . . . .	35
Bibliografía . . . . .	36
<b>2 El análisis de ciclo de vida como herramienta para determinar las huellas ecológicas de los materiales</b>	<b>37</b>
2.1 Resumen . . . . .	37
2.2 Introducción . . . . .	37
2.3 Metodología . . . . .	41
2.4 Huellas ecológicas de los materiales . . . . .	44
2.4.1 Transporte . . . . .	44
2.4.2 Fuentes de energía . . . . .	46
2.4.3 Metales . . . . .	47
2.4.4 Polímeros . . . . .	48
2.4.5 Cerámicos e híbridos . . . . .	50
2.4.6 Selección eco-informada de materiales . . . . .	50
2.5 Comentarios finales . . . . .	51

Bibliografía . . . . .	52
<b>3 Redes de nanoalambres: desde las propiedades básicas a las aplicaciones</b>	<b>55</b>
3.1 Resumen . . . . .	55
3.2 Introducción . . . . .	56
3.3 Propiedades magnéticas de los nanoalambres . . . . .	57
3.3.1 Ferromagnetismo en metales de transición <i>3d</i> . . . . .	58
3.3.2 Aleaciones ferromagnéticas . . . . .	61
3.3.3 Anisotropía magnética . . . . .	62
3.3.4 Interacciones magnéticas entre nanoalambres . . . . .	66
3.3.5 Propiedades magnéticas de redes de nanoalambres de Co y multicapas CoCu/Cu . . . . .	68
3.4 Síntesis de redes de nanoalambres por electrodeposición . . . . .	72
3.5 Magneto-transporte eléctrico en nanoalambres . . . . .	74
3.5.1 Magnetorresistencia anisotrópica (AMR) . . . . .	76
3.5.2 Magnetorresistencia gigante (GMR) . . . . .	77
3.5.3 Magnetorresistencia túnel (TMR) . . . . .	79
3.6 Aplicaciones de los nanoalambres en hiperfrecuencias . . . . .	82
3.6.1 Dispositivos de hiperfrecuencias: circulator y filtro de banda periódica prohibida . . . . .	82
3.7 Comentarios finales . . . . .	84
Bibliografía . . . . .	85
<b>4 Diseño y caracterización de cerámicas piezo/ferroeléctricas</b>	<b>89</b>
4.1 Resumen . . . . .	89
4.2 Introducción . . . . .	90
4.3 Conceptos básicos . . . . .	90
4.3.1 Estructura cristalina: la Perovskita . . . . .	90
4.3.2 Propiedades eléctricas . . . . .	92
4.4 Comentarios finales . . . . .	106
Bibliografía . . . . .	106

# Capítulo 1

## Ecuación de Dirac y los materiales modernos

Alfredo Raya Montaña

*Instituto de Física y Matemáticas*

*Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*

### 1.1 Resumen

En este capítulo hacemos una revisión del origen de la ecuación de Dirac en la mecánica cuántica como ecuación de onda que unifica los postulados de la mecánica cuántica con la relatividad especial. Revisaremos las implicaciones de la existencia de antimateria y la explicación natural al espín del electrón. Varias facetas de la historia del surgimiento de la ecuación de Dirac se pueden encontrar en textos clásicos de Mecánica Cuántica Relativista o Física de Partículas Elementales. Recientemente, también se pueden encontrar referencias interesantes en el contexto de la ecuación de Dirac en sistemas de Materia Condensada.

Enseguida vamos a dar un recuento de las aplicaciones que ha tenido esta ecuación en diferentes materiales modernos. Comenzaremos revisando la cadena lineal y su extensión a la cadena corrugada. En este segundo caso, veremos la aparición de los conos de Dirac como antecedente a la aparición de la ecuación de Dirac en este tipo de sistemas. Revisaremos brevemente el modelo Su-Schrieffer-Hegger y su relación con la ecuación de Dirac. Revisaremos además el modelo de Jackiw-Rebbi y construiremos el modo cero explícito para este modelo, que nos describe un modo extendido en la interfase entre dos materiales.

Un gran interés despertó en la comunidad el hecho de que la dinámica de baja energía en grafeno y sistemas afines se describa mediante la ecuación de Dirac en 2D. Aquí revisaremos la estructura de bandas de este material y su relación con la citada ecuación. Revisaremos el problema de Landau en este material, partiendo del caso clásico y cuántico no relativista antes de abordar las soluciones explícitas a la ecuación

de Dirac en un campo magnético uniforme. Revisaremos el papel de deformaciones mecánicas uniaxiales.

Para cerrar comentaremos algunos de los temas que no pudieron cubrirse en este curso, pero que para el lector interesado pueden ser interesantes de consultar.

## 1.2 El origen de la ecuación de Dirac

El desarrollo histórico de la ecuación de Dirac es un capítulo muy interesante de la historia de la física. Muchos libros de texto dan cuenta de este episodio. En particular, recomendamos al lector los libros [1–3]. Para entender el esfuerzo que implicó conciliar los postulados de la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad especial, a continuación damos un breve recorrido por la historia de la ecuación de Dirac.

### 1.2.1 Preliminares

Pensemos por un momento en el movimiento de las partículas restringidas a moverse en una sola dimensión. La extensión al caso tridimensional es obvia. La trayectoria de una partícula de masa  $m$  en dichas circunstancias se obtiene de resolver la ecuación de movimiento descrita a través de la *Segunda ley de Newton*

$$F = ma \quad \Rightarrow \quad -\frac{dV}{dx} = m\frac{d^2x}{dt^2}, \quad (1.1)$$

donde  $F$  representa la fuerza que actúa sobre ella y  $V(x)$  un potencial conservativo del cual se deriva. La aceleración  $a$  la escribimos como el segundo cambio de la posición de la partícula con respecto al tiempo. Cuando somos capaces de integrar esta ecuación de movimiento, obtenemos precisamente la descripción de la trayectoria de una partícula  $x(t)$ . Si el movimiento se da en más de una dimensión, por ejemplo, en el espacio, tenemos 3 ecuaciones de este estilo, una a lo largo de cada dirección espacial. Sin embargo, si el movimiento se da con una simetría para la que es más apropiada la descripción en coordenadas *curvilíneas*, estas ecuaciones no preservan su forma bajo la transformación de coordenadas requerida. En algunas circunstancias se vuelve difícil de resolver las leyes de Newton en coordenadas que no son cartesianas.

Un formalismo equivalente es el de Lagrange, donde las coordenadas  $q$  y las velocidades  $\dot{q}$  no necesariamente son cartesianas, pero permiten escribir el *Lagrangiano* del sistema en la forma

$$L(q, \dot{q}) = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 - V(q), \quad (1.2)$$

donde el primer término representa la energía cinética de la partícula y  $V(q)$  el potencial que influye en su trayectoria. En este caso, las ecuaciones de movimiento son conocidas como ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0. \quad (1.3)$$

Estas son ecuaciones de segundo orden. Hay una de estas ecuaciones por cada grado de libertad que tenga nuestro sistema, así que se necesitan  $2N$  condiciones para resolver el movimiento de un sistema con  $N$  grados de libertad. Por ejemplo, si  $q = x$  representa la coordenada cartesiana de una partícula que se mueve en 1D, el Lagrangiano correspondiente es

$$L(x, \dot{x}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x), \quad (1.4)$$

de donde

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = m\dot{x}, \quad \frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial x}, \quad (1.5)$$

por lo que

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = m\ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad (1.6)$$

es decir, recuperamos la segunda ley de Newton (1.1). Si nosotros conocemos la posición y velocidad iniciales de la partícula, podemos determinar su estado de movimiento en cualquier instante posterior.

Las ecuaciones de Euler-Lagrange (1.3) preservan su forma bajo transformaciones de coordenadas. Se derivan de la observación de que la acción del sistema,

$$S[q, \dot{q}] = \int_{t_i}^{t_f} dt L(q, \dot{q}) \quad (1.7)$$

es mínima, es decir,

$$\delta S = 0. \quad (1.8)$$

En el formalismo Lagrangiano, a la cantidad

$$p = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right), \quad (1.9)$$

se le llama momentum canónico y vemos que es una cantidad conservada si el Lagrangiano no depende explícitamente de la coordenada asociada. Es decir, si

$$\frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) = 0, \quad (1.10)$$

por lo que  $p = cte$ . Dicho momentum canónico nos sirve para definir el Hamiltoniano del sistema,

$$H(p, q) = p\dot{q} - L(q, \dot{q}(p)) = \frac{p^2}{2m} + V(q), \quad (1.11)$$

es decir, este objeto representa la energía del sistema. Las ecuaciones de movimiento en este formalismo corresponden a las ecuaciones de Hamilton,

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}. \quad (1.12)$$

Estas son ecuaciones diferenciales de primer orden, que requieren de una sola condición inicial para resolverse, pero hay  $2N$  de ellas para un sistema con  $N$  grados de libertad.

En este formalismo, las variables dinámicas  $\Omega$ , que son funciones de la posición y el momentum como en el caso del momento angular, cambian en el tiempo de acuerdo a

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{\partial\Omega}{\partial t} + \{\Omega, H\}_{PP}, \quad (1.13)$$

donde el paréntesis de Poisson se define como

$$\{A, B\}_{PP} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q}. \quad (1.14)$$

De aquí se desprende directamente que cuando una cantidad dinámica no depende explícitamente del tiempo, esta será una cantidad conservada siempre y cuando el paréntesis de Poisson entre dicha cantidad y el Hamiltoniano del sistema se anule,

$$\frac{d\Omega}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \{\Omega, H\}_{PP} = 0. \quad (1.15)$$

Para cuantizar nuestro sistema, primeramente promovemos las variables dinámicas al nivel de operadores, que consideraremos hermitianos para que sus eigenvalores estén asociados a números reales, que serían resultado de mediciones de estas cantidades. Es decir, tomamos

$$(x, p, \Omega, \dots) \rightarrow (\hat{x}, \hat{p}, \hat{\Omega}, \dots), \quad (1.16)$$

procurando la simetrización de los productos de operadores,

$$\hat{x}\hat{p} \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}). \quad (1.17)$$

Recordemos que hay operadores que no tienen una contraparte clásica, como el espín. Sin embargo, podemos incorporarlos en la descripción apropiadamente. Para aquellos operadores de origen clásico, consideramos la correspondencia

$$\{A, B\}_{PP} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{B}]. \quad (1.18)$$

Los operadores que definen las variables dinámicas del sistema actúan sobre estados cuánticos  $|\psi\rangle$ . Así, por ejemplo, una partícula de masa  $m$  que se mueve con una energía

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad (1.19)$$

en su versión cuántica se describe mediante los reemplazos

$$E \rightarrow i\hbar \frac{d}{dt}, \quad H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \quad (1.20)$$

donde los operadores actúan sobre un vector de estado de movimiento  $|\psi(t)\rangle$ , es decir,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (1.21)$$

que es la llamada ecuación de Schrödinger.

En la base de estados de posición  $|x\rangle$ , que satisfacen

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'), \quad 1 = \int dx |x\rangle \langle x|, \quad (1.22)$$

los operadores  $\hat{x}$  y  $\hat{p}$  se representan como

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = -i\hbar\nabla, \quad (1.23)$$

mientras que la *función de onda* se expresa como

$$\psi(x, t) = \langle x|\psi(t)\rangle, \quad (1.24)$$

por lo que la ecuación de Schrödinger toma la forma familiar

$$i \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t), \quad (1.25)$$

donde elegimos trabajar en unidades en las que  $\hbar = 1$ . La interpretación probabilística de la función de onda nos permite identificar a

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 \quad (1.26)$$

como la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en el punto  $x$  al tiempo  $t$ . Esto se observa directamente (ver, p. ej. [2]) al multiplicar la ecuación (1.25) por  $\psi^*(x, t)$ , es decir,

$$i\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \psi^*(x, t) \nabla^2 \psi(x, t) + V(x) \psi^*(x, t) \psi(x, t), \quad (1.27)$$

y al mismo tiempo, considerar la ecuación (1.25) para la función de onda complejo conjugada  $\psi^*(x, t)$  y multiplicarla por  $\psi(x, t)$ ,

$$i\psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \psi(x, t) \nabla^2 \psi^*(x, t) + V(x) \psi(x, t) \psi^*(x, t), \quad (1.28)$$

de modo que al restar las expresiones (1.27) y (1.28) obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi(x, t) \psi^*(x, t)) + \nabla \cdot \left[ \frac{1}{2mi} (\psi^*(x, t) \nabla \psi(x, t) - \psi(x, t) \nabla \psi^*(x, t)) \right] = 0, \quad (1.29)$$

que tiene la forma de una ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (1.30)$$

si identificamos

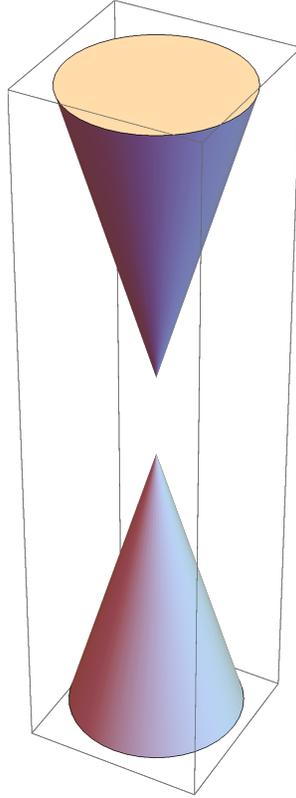
$$\rho = |\psi(x, t)|^2, \quad \vec{j} = \frac{1}{2mi} (\psi^*(x, t) \nabla \psi(x, t) - \psi(x, t) \nabla \psi^*(x, t)). \quad (1.31)$$

## 1.2.2 Partículas cuánticas relativistas

Cuando las partículas se mueven a velocidades cercanas a la velocidad de la luz en el vacío, la relación de dispersión (1.19) se tiene que modificar de acuerdo a los postulados de la relatividad de la forma

$$E^2 = \vec{p}^2 + m^2, \quad (1.32)$$

donde trabajamos en unidades con  $c = 1$ . Aquí  $m$  denota la masa en reposo de la partícula. Notemos que esta ecuación para  $E(\vec{p})$  representa dos conos con sus vértices separados a una distancia  $2m$  que se abren hacia arriba y hacia abajo (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Conos. Relación entre la energía  $E$  y momentum  $p$  de una partícula relativista de acuerdo a la ecuación (1.32). La separación entre las puntas de los conos corresponde a  $2m$ .

Entonces, con las identificaciones (1.20), la ecuación de movimiento correspondiente es

$$-\frac{d^2}{dt^2} |\psi(t)\rangle = \hat{p}^2 |\psi(t)\rangle + m^2 |\psi(t)\rangle. \quad (1.33)$$

En la representación de estados de coordenadas, la ecuación de movimiento corresponde a una ecuación de Klein-Gordon,

$$\left( \nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2} + m^2 \right) \psi(x, t) = 0. \quad (1.34)$$

Esta ecuación presenta varios problemas. Para empezar, describe partículas con energía que puede tomar valores

$$E = \pm\sqrt{p^2 + m^2}, \quad (1.35)$$

lo que nos presenta una primera dificultad para interpretar las soluciones con energía negativa. No podemos descartarlas simplemente. Por otro lado, si tomamos la ecuación (1.34) y la multiplicamos por  $\psi^*(x, t)$  y a la ecuación para  $\psi^*(x, t)$  la multiplicamos por  $\psi(x, t)$ , como en [2], obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \right] + \nabla \cdot [\psi^*(x, t) \nabla \psi(x, t) - \psi(x, t) \nabla \psi^*(x, t)] = 0. \quad (1.36)$$

En este caso, a pesar de que se puede tener una ecuación de continuidad, resulta que

$$\rho = \left[ \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \right] \quad (1.37)$$

no es positiva definida, por lo que no podemos dar la misma interpretación probabilística a  $\psi(x, t)$ .

Los problemas con la ecuación de Klein-Gordon pueden rastrearse al hecho de que la relación de dispersión relativista (1.32) involucra un término  $E^2$  que eventualmente se transforma en una derivada parcial de segundo orden en el tiempo. Esto invariablemente hace que los valores para la energía puedan ser positivos y negativos. Si insistimos en simplemente olvidar los valores negativos de  $E$ , podríamos intentar partir de una relación del tipo

$$E = +\sqrt{\vec{p}^2 + m^2}, \quad (1.38)$$

pero tras la identificación (1.20), tendríamos que

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = +\sqrt{-\nabla^2 + m^2} \psi(x, t), \quad (1.39)$$

lo que nos impone inmediatamente la dificultad de tomar la raíz cuadrada del operador laplaciano. La ecuación de movimiento sería una ecuación diferencial con derivadas de todos los órdenes [1].

A pesar de que estas dificultades hicieron que por algún tiempo la ecuación de Klein-Gordon fuera descartada como una ecuación de onda relativista, una correcta reinterpretación de  $\rho$  y  $\vec{j}$  como densidades de carga y densidades de corriente [2] permite describir partículas sin espín que se comportan relativistamente, como en el caso de los piones.

### 1.2.3 Dirac y su ecuación

En un intento por conciliar los postulados de la mecánica cuántica con los de la relatividad especial, Dirac se propuso construir una ecuación de onda que describa partículas

relativistas mediante una función de onda con una correcta interpretación probabilística. Como primer paso, propuso que dicha ecuación debe ser lineal en las derivadas temporales. En consistencia con los postulados de la relatividad especial, dicha ecuación también debe ser lineal en las derivadas espaciales. Además, la ecuación debe ser de la misma forma de Schrödinger, para garantizar la correcta interpretación probabilística de la función de onda. Es decir, Dirac propone una ecuación de la forma [1–3],

$$i\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = H_D\psi(x,t), \quad (1.40)$$

donde

$$H_D = \alpha_1\hat{p}_x + \alpha_2\hat{p}_y + \alpha_3\hat{p}_z + \beta m \equiv \vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} + \beta m. \quad (1.41)$$

De aquí inmediatamente se concluye que los coeficientes  $\alpha_i$  y  $\beta$ , no pueden ser simples números, pues definirían una dirección privilegiada.

La restricción que deben cumplir esos coeficientes es que el cuadrado de esta ecuación debe describirnos una partícula relativista. Es decir, debe ser consistente con la ecuación de Klein-Gordon. Notemos que si usamos la convención de Einstein para la suma de índices repetidos y escribimos

$$H_D = \alpha_i p^i + \beta m, \quad (1.42)$$

entonces

$$\begin{aligned} H_D^2 &= (\alpha_i p^i + \beta m)(\alpha_j p^j + \beta m) \\ &= \alpha_i^2 (p^i)^2 + (\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i) p^i p^j + (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) p^i m + \beta^2 m^2. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Si comparamos con la relación relativista (1.32), automáticamente vemos lo siguiente:

- $\alpha_i^2 = \beta^2 = I$ ,
- $\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \{\alpha_i, \alpha_j\} = 0$ ,
- $\{\alpha_i, \beta\} = 0$ .

Esto hace evidente que los coeficientes  $\alpha_i$  y  $\beta$  en realidad pueden representarse por matrices, que además deben ser hermitianas y cuyos eigenvalores son  $\pm 1$ . Además, son matrices de traza nula. Dichas matrices necesariamente son de dimensión par [1–3]. En una dimensión espacial más el tiempo, típicamente se eligen

$$\alpha_1 = \sigma_y, \quad \beta = \sigma_z, \quad (1.44)$$

mientras que en dos dimensiones espaciales y el tiempo, es común elegir una representación de mínima dimensionalidad  $2 \times 2$  en términos de las matrices de Pauli,

$$\alpha_1 = \sigma_x, \quad \alpha_2 = \sigma_y, \quad \beta = \sigma_z, \quad (1.45)$$

donde

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

son las matrices de Pauli. Estas matrices cumplen las siguientes propiedades

$$\begin{aligned} \sigma_i^2 &= I, \\ \{\sigma_i, \sigma_j\} &= 2\delta_{ij}I, \\ [\sigma_i, \sigma_j] &= 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k, \end{aligned} \quad (1.47)$$

donde  $I$  es la matriz identidad  $2 \times 2$ .

En las cuatro dimensiones del espacio-tiempo de Minkowski de la relatividad especial, generalmente se eligen a las matrices [2]

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

Por otro lado, el hecho de que los coeficientes sean matrices, implica que la función de onda que aparece en la ecuación (1.40) se representa como a un vector columna. Para el caso de una y dos dimensiones espaciales, tenemos que

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}. \quad (1.49)$$

En cuatro dimensiones, cada una de las componentes  $\psi_a$  y  $\psi_b$  son representadas por vectores columna de dos componentes, de modo que  $\psi$  tiene cuatro en total. A esta función de onda se le llama espinor y posee propiedades particulares de transformación bajo una transformación de Lorentz. Para verificar la correcta interpretación probabilística de la función de onda [1], consideremos el espinor adjunto  $\psi^\dagger$  que satisface la ecuación de Dirac adjunta,

$$-i \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} = -\psi^\dagger \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \psi^\dagger \beta. \quad (1.50)$$

Entonces, procediendo al igual que antes, multiplicando la ecuación (1.40) por  $\psi^\dagger$  por la izquierda y la correspondiente ecuación (1.50) multiplicada por  $\psi$  a la derecha y sumando, tenemos la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \psi + \nabla \cdot (\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi) = 0. \quad (1.51)$$

De aquí es evidente que

$$\rho = \psi^\dagger \psi \geq 0, \quad (1.52)$$

siendo la norma del vector columna  $\psi$ . Con esto se resuelve el primer conflicto con la ecuación de Klein-Gordon.

### 1.2.4 Soluciones y contenido físico

Consideremos las soluciones de la ecuación estacionaria de Dirac [2]

$$(\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m) u = Eu, \quad (1.53)$$

con la representación (1.48). Aquí hemos tomado una función de onda de la forma

$$\psi = Nu(p)e^{iEt}. \quad (1.54)$$

Para una partícula en reposo,  $\vec{p} = 0$  y, por lo tanto, tenemos

$$\begin{pmatrix} mI & 0 \\ 0 & -mI \end{pmatrix} u = Eu, \quad (1.55)$$

de donde tenemos inmediatamente 4 posibles valores para la energía,  $E = +m, +m, -m, -m$  correspondientes, respectivamente, a los eigenvectores

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.56)$$

Cuando las partículas no están en reposo, tenemos

$$\begin{pmatrix} m & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_A \\ u_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u_A \\ u_B \end{pmatrix}, \quad (1.57)$$

que es equivalente al sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} u_B &= (E - m)u_A \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} u_A &= (E + m)u_B. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Para las soluciones con  $E > 0$ , tomamos  $u_A^{(s)} = \chi^{(s)}$ , donde

$$\chi^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.59)$$

El resto de las componentes de  $u$  se determinan de (1.58),

$$u_B^{(s)} = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E + m} \chi^{(s)}, \quad (1.60)$$

de donde

$$u^{(s)} = N \begin{pmatrix} \chi^s \\ \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E + m} \chi^{(s)} \end{pmatrix}. \quad (1.61)$$

Para las soluciones con energía negativa, tomamos  $u_B^{(s)} = \chi^{(s)}$  y

$$u_A^{(s)} = \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E - m} \chi^{(s)} = -\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{|E| + m} \chi^{(s)}. \quad (1.62)$$

por lo que

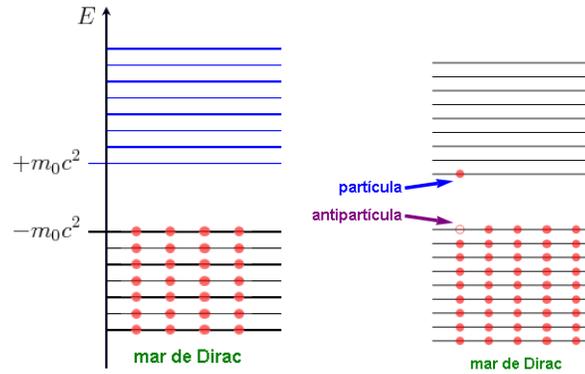
$$u^{(s+2)} = N \begin{pmatrix} -\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{|E| + m} \chi^{(s)} \\ \chi^{(s)} \end{pmatrix}. \quad (1.63)$$

Estas cuatro soluciones son ortogonales entre sí.

Ahora, para evitar el problema de las soluciones con energía negativa, Dirac utilizó el principio de exclusión de Pauli, que señala que dos fermiones no pueden tener sus números cuánticos idénticos. Entonces, postulando que todos los estados con energía negativa ya están ocupados, de modo que el *vacío* puede considerarse como un mar infinito de electrones con  $E < 0$ . Los electrones con  $E > 0$  no pueden ocupar ninguno de estos estados, debido al principio de exclusión. Se puede, sin embargo, crear un *agujero* en el mar excitando uno de estos electrones de energía  $-E$  a un estado de energía positiva  $E' > 0$ . Así, la ausencia de un electrón de carga  $-e$  y energía  $-E$  puede interpretarse como la presencia de un positrón con carga  $+e$  y energía  $+E'$ . El efecto neto de esta excitación se ve como la producción de un par electrón positrón

$$e^-(-E) + e^+(E') \quad (1.64)$$

para lo cual se requiere que  $E + E' \geq 2m$ . Esto es la naturaleza de la *antimateria*. Una antipartícula posee las mismas características de su partícula asociada, excepto el signo de la carga eléctrica, que es el opuesto.



**Figura 1.2:** Mar de Dirac. Izquierda: El mar de Dirac que visualiza al vacío como un mar de estados de electrones con  $E < 0$  que no pueden ocuparse por electrones de energía positiva. Derecha: Se puede generar un agujero en el mar de Dirac excitando al vacío y produciendo un par  $e^- + e^+$ .

La degeneración adicional de las soluciones (dos con energía positiva y dos con energía negativa) indica que debe existir otro observable físico que conmute con el

Hamiltoniano y con el momentum, cuyos eigenvalores puedan considerarse para distinguir esos estados. Si tomamos a  $\hat{\vec{p}}$  como el vector unitario que apunta en la dirección del momentum, es fácil darse cuenta de que el operador

$$\vec{\Sigma} \cdot \hat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

es el operador buscado y corresponde a la helicidad de las partículas, es decir, la proyección del espín en la dirección de su movimiento. Esto se ve directamente, ya que el operador  $\frac{1}{2}\vec{\sigma} \cdot \hat{\vec{p}}$ , que corresponde al operador de helicidad, tiene eigenvalores  $\lambda = \pm\frac{1}{2}$ . Si  $\lambda = \frac{1}{2}$ , el espín y el momentum de la partícula se encuentran alineados, mientras que  $\lambda = -\frac{1}{2}$  corresponde a un estado en el que el espín y el momentum de la partícula están antialineados.

Es interesante notar que para el Hamiltoniano de Dirac, el momento angular orbital  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$  no se conserva, sino que

$$[\vec{L}, H] = i(\vec{\alpha} \times P). \quad (1.66)$$

Por otro lado,

$$[\vec{\Sigma}, H] = -2i(\vec{\alpha} \times P), \quad (1.67)$$

donde

$$\vec{\Sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (1.68)$$

Entonces, definiendo el momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \frac{1}{2}\vec{\Sigma}, \quad (1.69)$$

tenemos que

$$[\vec{J}, H] = 0. \quad (1.70)$$

Como los eigenvalores de  $\frac{1}{2}\vec{\Sigma}$  son  $\pm\frac{1}{2}$ , interpretamos a este operador como el operador de espín para partículas de espín  $\frac{1}{2}$  es decir, los fermiones de Dirac.

A continuación describiremos distintas facetas de dichos objetos en dimensiones bajas y con aplicaciones en la física de la materia condensada.

### 1.3 Ecuación de Dirac en una dimensión espacial

Consideremos primeramente la dinámica de electrones descritos a través de la ecuación de Dirac, pero restringidos a moverse en una sola dimensión espacial. A este caso nos referiremos como el caso unidimensional.

### 1.3.1 Soluciones a la ecuación de Dirac

En el caso unidimensional, para la ecuación de Dirac (1.40), el Hamiltoniano correspondiente es

$$H_D = \begin{pmatrix} m & -i\hat{p} \\ i\hat{p} & -m \end{pmatrix}. \quad (1.71)$$

Buscamos soluciones estacionarias, es decir, de la forma

$$\psi(x, t) = e^{-iEt}\psi(x), \quad (1.72)$$

donde  $\psi(x)$  es solución de la ecuación estacionaria de Dirac

$$H_D\psi = E\psi. \quad (1.73)$$

En el caso estático,  $p = 0$ , tenemos que

$$\begin{pmatrix} m & 0 \\ 0 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}, \quad (1.74)$$

de donde tenemos dos posibles valores para la energía,  $E = \pm m$ .

Cuando  $p \neq 0$ , las componentes están relacionadas de la forma

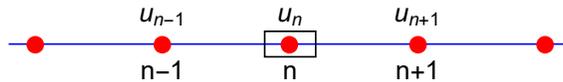
$$\psi_a = \frac{-ip}{E - m}\psi_b, \quad \psi_b = \frac{ip}{E + m}\psi_a. \quad (1.75)$$

Vemos que en este caso el espectro de soluciones posee las dos soluciones de energía positiva y negativa, pero solo una orientación de espín. En este caso, consideraremos que los electrones están polarizados.

Veremos a continuación algunos ejemplos de materiales que pueden tener una descripción efectiva en términos de las soluciones a la ecuación de Dirac unidimensional.

### 1.3.2 Cadena lineal

En esta sección seguiremos de cerca el trabajo [4]. Consideremos un cristal unidimensional que consta de átomos separados una distancia  $a$ , como se muestra en la Figura 1.3, en la aproximación de amarre fuerte. Esta cadena describe el movimiento de electrones en polietileno. Más generalmente, es un modelo que permite conjugar la nanofísica con la química de polímeros conjugados.



**Figura 1.3:** Cadena lineal de átomos (representados por los puntos rojos) separados una distancia  $a$ .

La aproximación de amarre fuerte se basa en la noción de que el potencial atómico es profundo y el tunelaje entre átomos vecinos es débil. Los electrones se describen

mediante funciones de onda  $u_n$  de manera que  $|u_n|^2$  nos da la probabilidad de encontrar al electrón en el sitio  $n$ -ésimo. Dichas funciones de onda satisfacen

$$i \frac{d}{dt} u_n = H u_n \equiv -(u_{n-1} + u_{n+1}). \quad (1.76)$$

El espectro de energía para un electrón se obtiene de

$$E u_n = -(u_{n-1} + u_{n+1}). \quad (1.77)$$

Notemos que si denotamos  $T$  al operador que hace una traslación de un sitio a lo largo de la cadena, es decir,

$$u_{n+1} = T u_n, \quad (1.78)$$

lo que nos permite escribir  $u_{n-1} = T^{-1} u_n$ . Con esta identificación, podemos escribir el Hamiltoniano de amarre fuerte como

$$H = -(T^{-1} + T). \quad (1.79)$$

De aquí se sigue que

$$[T, H] = 0, \quad (1.80)$$

de manera que estos dos operadores comparten un conjunto completo de estados. Entonces, podemos conocer el espectro de energías si conocemos las eigenfunciones del operador  $T$ , es decir, requerimos resolver

$$T u_n = \lambda u_n. \quad (1.81)$$

Para resolver este problema, usamos condiciones de frontera periódicas, considerando una cadena con  $N$  sitios, es decir  $0 \leq n < N$  y requiriendo que

$$u_N = T^N u_0 = \lambda^N u_0 = u_0. \quad (1.82)$$

Esto nos permite concluir rápidamente que  $\lambda^N = 1$ , por lo que podemos tomar

$$\lambda_k = e^{ik}, \quad k = \frac{2\pi m}{N}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.83)$$

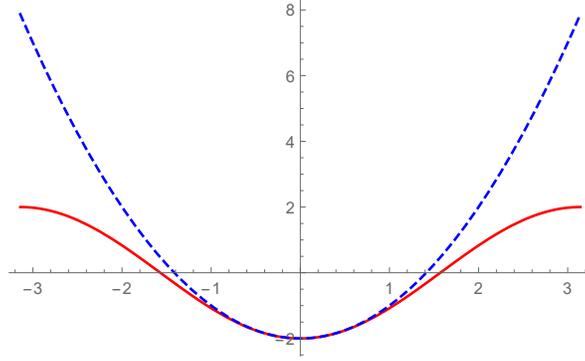
Así, podemos obtener las eigenfunciones de  $T$  aplicando repetidamente este operador,

$$u_n = T^n u_0 = \lambda^n u_0 = e^{ikn} u_0 \equiv e^{ikn}, \quad (1.84)$$

hasta una constante de normalización.

Con estas funciones de onda, podemos ver que el espectro de energías para un electrón en una cadena lineal, de acuerdo a (1.77), es

$$E = \varepsilon(k) = -(e^{ik} + e^{-ik}) = -2 \cos(k). \quad (1.85)$$



**Figura 1.4:** Relación de dispersión  $\varepsilon(k)$  vs  $k$  para  $k \in (-\pi, \pi)$  en la cadena lineal. Línea roja (sólida), aproximación de amarre fuerte. Línea azul (punteada), aproximación de longitud de onda grande.

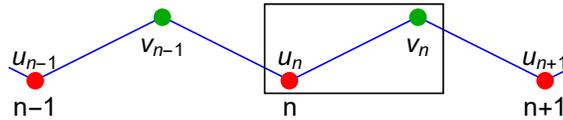
En el límite de longitud de onda grande,  $k \ll 1$ ,

$$E \simeq -1 + k^2. \quad (1.86)$$

En la Figura 1.4 se muestra el espectro de energía para un electrón en la cadena lineal para  $-\pi \leq k \leq \pi$ . Esta es la llamada zona de Brillouin. Vemos que las aproximaciones coinciden cuando  $k \simeq 0$ , pero se diferencian en las orillas de dicha zona. La relación (1.86) nos señala que este sistema tiene una relación parabólica entre la energía y el momentum de los electrones, por lo que la dinámica de estos corresponde a una ecuación ordinaria de tipo Schrödinger. Consideremos a continuación una variación de este sistema.

### 1.3.3 Cadena corrugada

Consideremos ahora una cadena corrugada, como se muestra en la Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Cadena corrugada que consta de dos tipos de átomos intercalados (representados por los puntos rojos y verdes) separados una distancia  $a$  en una estructura tipo zigzag.

Esta cadena representa polímeros que exhiben una secuencia de radicales  $CH$  formando una cadena en zigzag (transpoliacetilenos). En dicha cadena hay dos tipos de átomos. Los que están representados por círculos rojos ( $u_n$ ) están desplazados de los que están representados por círculos verdes ( $v_n$ ). Esta red contiene dos átomos por celda unitaria. Vamos a asumir que las amplitudes de tunelajes son las mismas para todos los átomos.

En este caso tenemos que la ecuación de Schrödinger en realidad es un sistema acoplado de ecuaciones,

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}u_n &= -(v_{n-1} + v_n) \\ i\frac{\partial}{\partial t}v_n &= -(u_n + u_{n+1}). \end{aligned} \quad (1.87)$$

Notemos que en este caso la red cristalina no es invariante bajo las traslaciones de  $T$ , sino bajo un nuevo operador de traslación  $T_2$  tal que

$$T_2 u_n = u_{n+1}, \quad T_2 v_n = v_{n+1}. \quad (1.88)$$

Por conveniencia, introduzcamos la función de onda

$$\psi_n = \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}. \quad (1.89)$$

Notemos que en este caso

$$\mathcal{T}_2 \psi_n = \psi_{n+1}, \quad \mathcal{T}_2 = \begin{pmatrix} T_2 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix}. \quad (1.90)$$

Las ecuaciones en (1.87) se pueden combinar en una ecuación de Schrödinger matricial con el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} 0 & 1 + T_2^{-1} \\ 1 + T_2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.91)$$

Se puede verificar directamente que

$$[\mathcal{T}_2, \mathcal{H}] = 0, \quad (1.92)$$

por lo que nuevamente podemos buscar las eigenfunciones del operador  $\mathcal{T}_2$  para encontrar las eigenfunciones correspondientes también a la energía. Imponiendo las condiciones  $u_{N/2} = u_0$  y  $v_{N/2} = v_0$ , con la misma definición de  $k$  tenemos que en la ecuación

$$\mathcal{T}_2 \psi = \lambda \psi, \quad (1.93)$$

podemos identificar

$$\lambda = \lambda_k \equiv e^{2ik}, \quad \psi = \psi_n = e^{2ikn} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \quad (1.94)$$

En este caso, las funciones de onda  $\psi_n$  no nos permiten determinar el espectro de energías aún, ya que hay dos constantes ( $u$  y  $v$ ) por determinar. De la ecuación de Schrödinger correspondiente, tenemos que dichas constantes están relacionadas como

$$\begin{aligned} Eu &= -(e^{-2ik} + 1)v = -e^{-ik}\varepsilon(k)v \\ Ev &= -(e^{2ik} + 1)u = -e^{ik}\varepsilon(k)u. \end{aligned} \quad (1.95)$$

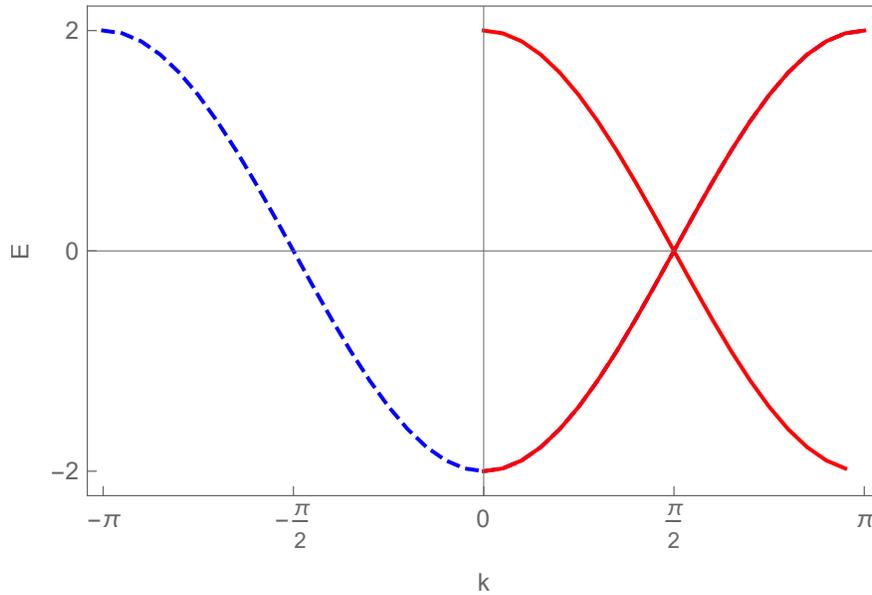
La relación de dispersión se obtiene de pedir que el determinante de este sistema se anule, lo cual nos conduce a

$$E^2 = \varepsilon^2(k), \quad (1.96)$$

es decir,

$$E = E_{\pm} = \pm\varepsilon(k) = \mp 2 \cos(k). \quad (1.97)$$

Aunque el espectro es el mismo que el de la cadena lineal, se interpreta de manera diferente [4]. La parte izquierda del espectro de la cadena lineal ordinaria se ha recorrido hacia la derecha por el vector más corto de la red recíproca ( $2\pi/2$ ) de la cadena corrugada para ajustar la celda unitaria, que se ha recortado por un factor de 2. Hay dos ramas del espectro porque la celda primitiva es bipartita.



**Figura 1.6:** Relación de dispersión  $\varepsilon(k)$  vs.  $k$  para  $k \in (-\pi, \pi)$  en la cadena corrugada.

Las dos ramas del espectro se cruzan. Sin embargo, dichas ramas poseen diferentes propiedades de simetría, como ilustramos a continuación. La cadena corrugada posee una simetría adicional bajo la cual es invariante. Esta corresponde a recorrer la red la mitad de la celda primitiva más una reflexión  $u \leftrightarrow v$ . En términos de operadores, esta simetría corresponde a

$$\mathcal{K} = \psi_n = e^{2ikn} \begin{pmatrix} 0 & T^{-1} \\ T & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.98)$$

donde  $T$  está definido a partir de su acción

$$Tu_n = u_{n+1/2}, \quad Tv_n = v_{n+1/2}, \quad (1.99)$$

de modo que  $T^2 = T_2$ . Como

$$[\mathcal{K}, \mathcal{H}] = 0, \quad (1.100)$$

podemos usar los eigenvalores de  $\mathcal{K}$ , es decir,

$$\mathcal{K}\psi = \kappa\psi, \quad (1.101)$$

para etiquetar las ramas del espectro. Los eigenvalores y eigenfunciones de  $\mathcal{K}$  son

$$\kappa_+ = 1, \quad \psi_n^{(+)} = e^{2ikn} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{ikn} \end{pmatrix}, \quad (1.102)$$

$$\kappa_- = -1, \quad \psi_n^{(-)} = e^{2ikn} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{ikn} \end{pmatrix}. \quad (1.103)$$

Es fácil ver que el signo de la energía en cada rama del espectro corresponde al signo del eigenvalor de  $\kappa_{\pm}$ .

Si asumimos que la energía de Fermi se encuentra precisamente en el punto de cruce, considerando las excitaciones alrededor de este punto, en la aproximación de longitud de onda grande desplazamos el origen de la celda unitaria  $k \rightarrow k + \pi/2$ . Para  $k \ll 1$ ,

$$E_{\pm} = \mp 2 \cos\left(k + \frac{\pi}{2}\right) \simeq \pm 2 \sin(k) \simeq 2k, \quad (1.104)$$

por lo que el Hamiltoniano correspondiente en este régimen toma la forma

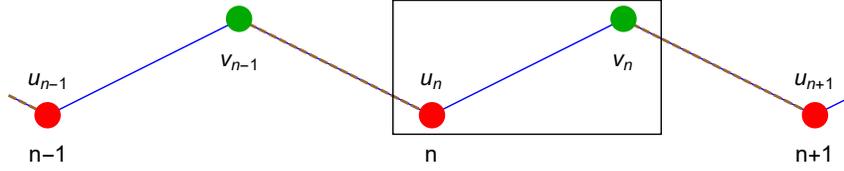
$$\mathcal{H} = -2 \begin{pmatrix} 0 & ik \\ -ik & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.105)$$

que corresponde precisamente a un Hamiltoniano de Dirac sin masa en 1D.

### 1.3.4 Modelo de Su–Schrieffer–Heeger

La cadena corrugada es un ejemplo de aislante topológico en 1D y se ha vuelto el *modelo estándar* para los poliacetileno. La descripción se da a partir del modelo de Su–Schrieffer–Heeger (SSH) [5–7]. La cadena corrugada es un arreglo cristalino perfecto que corresponde a una red de Bravais. Sin embargo, en un poliacetileno real, los radicales  $CH$  están desplazados de los sitios de la red. La idea fundamental del modelo es modificar el parámetro de *hopping*, es decir, la amplitud de tunelaje entre los sitios  $n$  y  $n + 1$  de la red considerando una separación lineal entre las separaciones reales de los radicales que se anula cuando precisamente estos se encuentran en sitios de la red.

El modelo de SSH describe electrones moviéndose en una cadena lineal con amplitudes de tunelaje alternadas entre sitios.



**Figura 1.7:** Cadena corrugada con amplitudes de tunelaje intercambiadas que corresponde al Modelo SSH.

La cadena posee  $N$  celdas unitarias, cada una que constan de dos sitios, uno de la subred  $A$  y otro de la subred  $B$ . Las interacciones entre electrones no se consideran. Si  $v$  y  $w$  representan los dos hoppings alternantes, el Hamiltoniano del sistema con  $N = 4$  en el espacio real puede escribirse como

$$H = \begin{pmatrix} 0 & v & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ v & 0 & w & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & w & 0 & v & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v & 0 & w & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & w & 0 & v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v & 0 & w & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & w & 0 & v \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & v & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.106)$$

Este sistema tiene un bulto y una frontera. El bulto es la parte central de la cadena, mientras que la frontera son los bordes. El bulto, en el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$  determinará las propiedades principales del sistema.

En el espacio de momentos, el Hamiltoniano correspondiente al bulto, debido a la periodicidad de la red, toma la forma

$$H(k) = \begin{pmatrix} 0 & v + we^{-ik} \\ v + we^{ik} & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.107)$$

que automáticamente nos remite a un Hamiltoniano de Dirac sin masa. Las energías correspondientes en este caso son

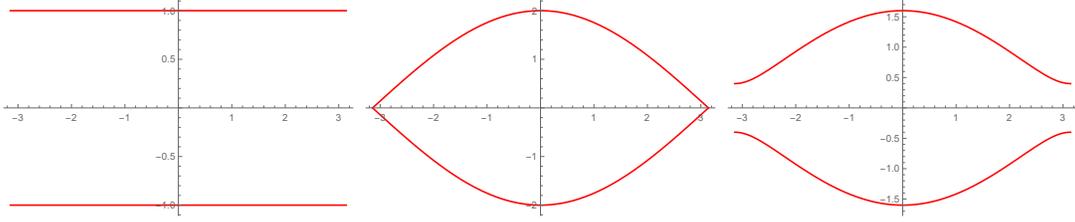
$$E(k) = \pm \sqrt{v^2 + w^2 + 2vw \cos(k)}, \quad (1.108)$$

que es una modificación del espectro de la cadena corrugada. Existe una simetría bajo el intercambio de los parámetros  $v \leftrightarrow w$ . Mientras  $v \neq w$ , lo que observamos es una brecha (masa)

$$\Delta = \min_k E(k) = |v - w| \quad (1.109)$$

que separa las dos bandas. Esto se aprecia mejor en la Figura 1.8.

A continuación vamos a describir otro tipo de sistema que puede describirse mediante la ecuación de Dirac unidimensional.



**Figura 1.8:** Espectro de energías  $E(k)$  vs  $k$  para  $k \in (-\pi, \pi)$  en el Modelo SSH. Izquierda  $v = 1$ ,  $w = 0$ . En medio,  $v = w$ , Derecha  $v > w$ .

### 1.3.5 Modelo de Jackiw-Rebbi

El modelo de Jackiw-Rebbi [8] fue propuesto para describir soluciones tipo solitón en la física de partículas elementales, pero ha encontrado realización experimental en sistemas de materia condensada [9]. Para entender la idea detrás de este modelo, consideremos un Hamiltoniano de la forma

$$H = \sigma_y \hat{p}_x + \sigma_z m(x), \quad (1.110)$$

donde

$$m(x) = \begin{cases} m_2 & x > 0 \\ -m_1 & x < 0 \end{cases} \quad (1.111)$$

con  $m_{1,2} > 0$ . Vamos a resolver el problema en la frontera  $x = 0$ . De la ecuación estacionaria,

$$H\psi = E\psi, \quad (1.112)$$

tenemos explícitamente

$$\begin{pmatrix} m(x) & -i\hat{p}_x \\ i\hat{p}_x & -m(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \end{pmatrix}. \quad (1.113)$$

Vamos a resolver el problema para cada región separadamente. Para ello, proponemos soluciones de la forma

$$\begin{aligned} x < 0, & \quad \psi = \begin{pmatrix} \varphi_1^- \\ \varphi_2^- \end{pmatrix} e^{ik_- x}, \\ x > 0, & \quad \psi = \begin{pmatrix} \varphi_1^+ \\ \varphi_2^+ \end{pmatrix} e^{ik_+ x}. \end{aligned} \quad (1.114)$$

Buscaremos que  $k_{\pm}$  sean números reales.

**Caso  $x > 0$**

Para  $x$  positivo, tenemos que en la representación de coordenadas,

$$\begin{pmatrix} m_2 & -\partial_x \\ \partial_x & -m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^+ \\ \varphi_2^+ \end{pmatrix} e^{ik_+ x} = E \begin{pmatrix} \varphi_1^+ \\ \varphi_2^+ \end{pmatrix} e^{ik_+ x}, \quad (1.115)$$

o bien

$$\begin{pmatrix} m_2 & -ik_+ \\ ik_+ & -m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^+ \\ \varphi_2^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_1^+ \\ \varphi_2^+ \end{pmatrix}. \quad (1.116)$$

Para encontrar las energías, requerimos que

$$\begin{vmatrix} m_2 - E & -ik_+ \\ ik_+ & -m_2 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (1.117)$$

o bien

$$E^2 - m_2^2 - k_+^2 = 0, \quad \Rightarrow \quad k_+ = \pm \sqrt{E^2 - m_2^2}. \quad (1.118)$$

Para que  $k_+$  sea real, requerimos que  $E^2 > m_2^2$ .

Ahora, para identificar la función de onda, tenemos que

$$\begin{pmatrix} m_2 - E & -ik_+ \\ ik_+ & -m_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^+ \\ \varphi_2^+ \end{pmatrix} = 0. \quad (1.119)$$

Es decir,

$$\begin{aligned} (m_2 - E)\varphi_1^+ - ik_+\varphi_2^+ &= 0 \\ ik_+\varphi_1^+ - (m_2 + E)\varphi_2^+ &= 0. \end{aligned} \quad (1.120)$$

De la primera relación, tenemos

$$\varphi_1^+ = \frac{-ik_+\varphi_2}{m_2 - E}, \quad (1.121)$$

por lo que si elegimos  $\varphi_1^+$  de forma que sea real, tenemos

$$\psi^+ = \begin{pmatrix} \frac{k_+}{E - m_2} \\ -i \end{pmatrix}. \quad (1.122)$$

**Caso  $x < 0$**

En este caso, tenemos

$$\begin{pmatrix} -m_1 & -\partial_x \\ \partial_x & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^- \\ \varphi_2^- \end{pmatrix} e^{ik_- x} = E \begin{pmatrix} \varphi_1^- \\ \varphi_2^- \end{pmatrix} e^{ik_- x}, \quad (1.123)$$

que se reduce a

$$\begin{pmatrix} -m_1 & -ik_- \\ ik_- & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^- \\ \varphi_2^- \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi_1^- \\ \varphi_2^- \end{pmatrix}. \quad (1.124)$$

Para encontrar las energías, requerimos que

$$\begin{vmatrix} -m_1 - E & -ik_- \\ ik_- & m_1 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (1.125)$$

o bien

$$E^2 - m_1^2 - k_-^2 = 0, \quad \Rightarrow \quad k_- = \pm \sqrt{E^2 - m_1^2}. \quad (1.126)$$

Para que  $k_-$  sea real, ahora requerimos que  $E^2 > m_1^2$ .

A continuación, para identificar la función de onda, tenemos que

$$\begin{pmatrix} -m_1 - E & -ik_- \\ ik_- & m_1 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^- \\ \varphi_2^- \end{pmatrix} = 0. \quad (1.127)$$

Es decir,

$$\begin{aligned} -(m_1 + E)\varphi_1^- + ik_- \varphi_2^- &= 0 \\ ik_- \varphi_1^- - (m_1 - E)\varphi_2^- &= 0. \end{aligned} \quad (1.128)$$

De la primera relación, tenemos

$$\varphi_1^+ = \frac{ik_- \varphi_2^-}{m_1 + E}, \quad (1.129)$$

por lo que si elegimos  $\varphi_1^-$  de forma que sea real, tenemos

$$\psi^- = \begin{pmatrix} \frac{k_-}{E+m_1} \\ -i \end{pmatrix}. \quad (1.130)$$

### Continuidad de las soluciones

En la frontera  $x = 0$ , tenemos que

$$\psi^-(0) = \psi^+(0), \quad (1.131)$$

o bien

$$\frac{k_+}{E - m_2} = \frac{k_-}{E + m_1}. \quad (1.132)$$

Sustituyendo los valores para  $k_{\pm}$  y realizando un poco de álgebra, tenemos que

$$\frac{E + m_2}{E - m_2} = \frac{E - m_1}{E + m_1}, \quad (1.133)$$

que simplificando se reduce a

$$2E(m_1 + m_2) = 0. \quad (1.134)$$

Ya que  $m_1$  y  $m_2$  son positivas, de aquí se concluye que solo existe un modo cero, es decir  $E = 0$ . Por lo tanto, para tener funciones de onda normalizables en cada región, tenemos que

$$k_+ = im_2, \quad k_- = -im_1. \quad (1.135)$$

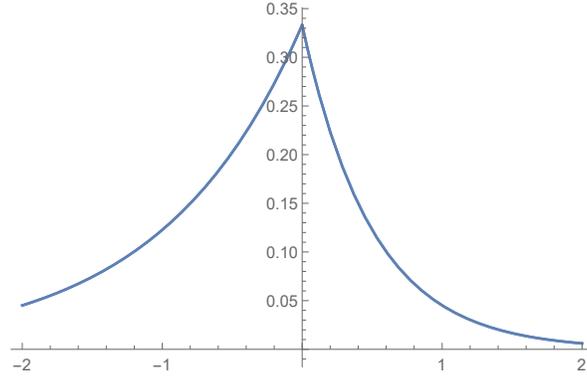
Por lo tanto, en cada región

$$\begin{aligned}\psi^+(x) &= \begin{pmatrix} -i \\ -i \end{pmatrix} e^{-m_2 x}, \\ \psi^-(x) &= \begin{pmatrix} -i \\ -i \end{pmatrix} e^{m_1 x}.\end{aligned}\tag{1.136}$$

Finalmente, el espinor apropiadamente normalizado en todo el eje real es de la forma

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ -i \end{pmatrix} e^{m(x)x}.\tag{1.137}$$

En la Figura 1.9 se muestra la densidad de probabilidad asociada a esta función de onda, que tiene el perfil típico de un kink.



**Figura 1.9:** Modo cero del modelo de Jackiw-Rebbi (solitón). La escala de la gráfica se fija con  $m_1 = 1$  y  $m_2 = 0.5$ .

## 1.4 Ecuación de Dirac en 2D

La ecuación de Dirac en dos dimensiones espaciales simplemente se obtiene de eliminar la tercera componente de la ecuación original. Sin embargo, se presentan sutilezas con la elección de las representaciones para las matrices de Dirac, como explicaremos a continuación.

### 1.4.1 Representación irreducible

Es fácil ver que se necesitan únicamente tres matrices en el Hamiltoniano de Dirac:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\beta$ . En la representación de mínima dimensionalidad, nos basta utilizar matrices  $2 \times 2$ , así que podemos construir esta representación utilizando las matrices de Pauli.

Si hacemos esto, encontramos que existen dos representaciones inequivalentes de las matrices de Dirac,

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \sigma_x, & \alpha_2 &= \sigma_y, & \beta &= \sigma_z, \\ \alpha_1 &= \sigma_x, & \alpha_2 &= -\sigma_y, & \beta &= \sigma_z. \end{aligned} \quad (1.138)$$

Las representaciones son matemáticamente inequivalentes, de modo que no se puede obtener una a partir de transformaciones elementales de la otra. Desde el punto de vista físico, estas tienen también diferentes implicaciones.

Por ejemplo, en la primera representación, la ecuación estacionaria de Dirac

$$H_D \psi = E \psi \quad (1.139)$$

explícitamente corresponde a

$$\begin{pmatrix} m & \hat{p}_x - i\hat{p}_y \\ \hat{p}_x + i\hat{p}_y & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}. \quad (1.140)$$

Asumiendo que la solución se puede escribir como

$$\psi \simeq e^{i(Et - p_x x - p_y y)} \begin{pmatrix} u_A(p) \\ u_B(p) \end{pmatrix}, \quad (1.141)$$

tenemos que las componentes  $u_A$  y  $u_B$  están relacionadas como

$$\begin{aligned} (m + E)u_A + (p_x - ip_y)u_B &= 0 \\ (p_x + ip_y)u_A + (E - m)u_B &= 0. \end{aligned} \quad (1.142)$$

De la segunda relación, tenemos

$$u_B = -\frac{p_x + ip_y}{E - m} u_A \equiv \frac{p_x + ip_y}{|E| + m} u_A, \quad (1.143)$$

de modo que eligiendo  $u_A = 1$ , la función de onda es

$$\psi_1 = e^{i(Et - p_x x - p_y y)} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{p_x + ip_y}{|E| + m} u_A \end{pmatrix}. \quad (1.144)$$

De la primera ecuación en (1.142) tenemos

$$u_A = -\frac{p_x - ip_y}{E + m} u_A, \quad (1.145)$$

por lo que

$$\psi_2 = e^{i(-Et - p_x x - p_y y)} \begin{pmatrix} -\frac{p_x - ip_y}{E + m} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.146)$$

Las soluciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  representan a un electrón con energía negativa y una orientación de espín y a un electrón con energía positiva y la dirección de espín opuesta. Las otras dos soluciones *regulares* que esperamos no las podemos obtener en esta representación.

En la segunda representación,

$$\begin{pmatrix} m & \hat{p}_x + i\hat{p}_y \\ \hat{p}_x - i\hat{p}_y & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}. \quad (1.147)$$

Asumiendo que la solución se puede escribir como

$$\psi \simeq e^{i(Et - p_x x - p_y y)} \begin{pmatrix} u_A(p) \\ u_B(p) \end{pmatrix}, \quad (1.148)$$

tenemos que las componentes  $u_A$  y  $u_B$  están relacionadas como

$$\begin{aligned} (m + E)u_A + (p_x + ip_y)u_B &= 0 \\ (p_x - ip_y)u_A + (E - m)u_B &= 0. \end{aligned} \quad (1.149)$$

De la segunda relación, tenemos

$$u_B = \frac{p_x - ip_y}{|E| + m} u_A, \quad (1.150)$$

de modo que eligiendo  $u_A = 1$ , la función de onda es

$$\psi_3 = e^{i(Et - p_x x - p_y y)} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{p_x - ip_y}{|E| + m} \end{pmatrix}. \quad (1.151)$$

De la primera ecuación en (1.142) tenemos

$$u_A = -\frac{p_x + ip_y}{E + m} u_B, \quad (1.152)$$

por lo que

$$\psi_4 = e^{i(Et - p_x x - p_y y)} \begin{pmatrix} -\frac{p_x + ip_y}{E + m} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (1.153)$$

Estas soluciones  $\psi_3$  y  $\psi_4$  representan el resto del espectro de soluciones esperadas a la ecuación de Dirac.

## 1.4.2 Representación reducible

Notemos que esas soluciones se pueden combinar si combinamos las dos representaciones  $2 \times 2$  irreducibles de las matrices  $\alpha_i$  y  $\beta$  en una sola representación reducible  $4 \times 4$ . Escribimos la ecuación de Dirac

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\vec{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta m) \psi \quad (1.154)$$

en una forma manifiestamente covariante bajo transformaciones de Lorentz. Si multiplicamos la ecuación anterior por  $\beta$ , tenemos

$$\left(i\beta\frac{\partial}{\partial t} - i\beta\vec{\alpha} \cdot \nabla - m\right)\psi = 0. \quad (1.155)$$

Identificando a los siguientes cuadvectores

$$\gamma^\mu = (\gamma^0, \vec{\gamma}) \equiv (\beta, \beta\vec{\alpha}), \quad \partial^\mu = \left(\frac{\partial}{\partial t}, \nabla\right), \quad (1.156)$$

la ecuación de Dirac se escribe como

$$(i\partial_\mu\gamma^\mu - m)\psi = 0. \quad (1.157)$$

Explícitamente,

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \gamma^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ -\sigma^k & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.158)$$

Es fácil ver que estas matrices satisfacen el *álgebra de Clifford*

$$\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu}, \quad (1.159)$$

donde  $g^{\mu\nu} = \text{diag}(1, -1, -1, -1)$ . Definimos también la matriz

$$\gamma^5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.160)$$

que satisface

$$\{\gamma^5, \gamma^\nu\} = 0, \quad (1.161)$$

es decir, anticonmuta con todas las matrices  $\gamma^\mu$ . En 2 dimensiones espaciales, solo necesitamos a las matrices  $\gamma^0$ ,  $\gamma^1$  y  $\gamma^2$  para escribir la ecuación de Dirac (1.157). Entonces, además de  $\gamma^5$  tenemos a la matriz  $\gamma^3$  que anticonmuta con las matrices en la ecuación de Dirac. Por lo tanto, tenemos la libertad de introducir otro término de masa en la ecuación de Dirac de la forma

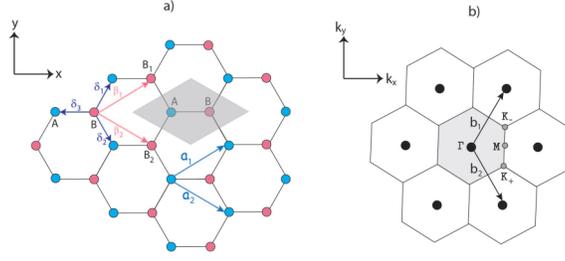
$$(i\partial_\mu\gamma^\mu - m - m_0\tau)\psi = 0, \quad (1.162)$$

donde

$$\tau = \frac{1}{2} [\gamma^3, \gamma^5]. \quad (1.163)$$

Este término se llama *masa de Haldane* y es crucial para explicar el efecto Hall cuántico a campo cero. En general, dado que dicho término no es invariante bajo inversión temporal, es fundamental en la descripción de una amplia variedad de fenómenos donde se da esta ruptura de simetría.

A continuación vamos a ver cómo obtener una ecuación de Dirac en 2D en grafeno (ver, [10]).



**Figura 1.10:** Red cristalina a) y red recíproca b) del grafeno.

## Grafeno

La red cristalina del grafeno se muestra en la Figura 1.10.

Observamos que esta red es bipartita, es decir, contiene 2 átomos por celda unitaria. Se arreglan en un panal de abejas átomos de tipo  $A$  y de tipo  $B$ . Los vecinos cercanos de cada átomo  $A$  son puros  $B$  y viceversa. Los átomos de cada tipo definen una red triangular. En realidad, el grafeno es una superposición de dos redes triangulares. Hay dos tipos de borde, el brazo de sillón o *armchair* y el zigzag. Vamos a describir la red desde el punto de vista de los átomos  $A$ . Un vector de traslación en la red es de la forma

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2, \quad (1.164)$$

con  $m$  y  $n$  enteros. Los vectores primitivos pueden elegirse como

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \left( 3, \sqrt{3} \right), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \left( 3, -\sqrt{3} \right), \quad (1.165)$$

siendo  $a = 1.42\text{\AA}$  la distancia entre los átomos de carbono del grafeno. Cada átomo tiene 3 vecinos cercanos, que se conectan mediante 3 vectores de conexión

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2} \left( 1, \frac{1}{3} \right), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} \left( 1, -\frac{1}{3} \right), \quad \vec{\delta}_3 = a(-1, 0). \quad (1.166)$$

Las posiciones de los átomos  $A$  son

$$\vec{r}_A = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2, \quad (1.167)$$

mientras que los átomos  $B$  se pueden localizar en

$$\vec{r}_B = m_1\vec{\beta}_1 + m_2\vec{\beta}_2 = \vec{r}_A - \vec{\delta}_3, \quad (1.168)$$

donde

$$\vec{\beta}_1 = -\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_1, \quad \vec{\beta}_2 = -\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_2. \quad (1.169)$$

Estos vectores nos permiten localizar los sitios de los átomos  $B$  desde las posiciones de los átomos  $A$ .

Ahora, queremos hacer un análisis de amarre fuerte para ver la probabilidad de tunelaje de electrones en grafeno situados en un átomo  $A$ , es decir, queremos resolver

$$E\psi(\vec{r}_A) = -t(\psi(\vec{r}_B) + \psi(\vec{r}_{B1}) + \psi(\vec{r}_{B2})), \quad (1.170)$$

donde  $t$  es el parámetro de tunelaje. Utilizando las propiedades de periodicidad del arreglo cristalino, el teorema de Bloch nos permite escribir

$$\psi(\vec{r}_{B1}) = e^{i\vec{\beta}_1 \cdot \vec{k}}, \quad \psi(\vec{r}_{B2}) = e^{i\vec{\beta}_2 \cdot \vec{k}}. \quad (1.171)$$

Además, trabajamos en unidades donde  $t = -1$ . Entonces, mediante un razonamiento similar para los átomos de la red  $B$ , en esta aproximación de amarre fuerte, debemos resolver el sistema acoplado de ecuaciones

$$\begin{aligned} E\psi(\vec{r}_A) &= \psi(\vec{r}_B) \left( 1 + e^{i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_1) \cdot \vec{k}} + e^{i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_2) \cdot \vec{k}} \right) \\ E\psi(\vec{r}_B) &= \psi(\vec{r}_A) \left( 1 + e^{-i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_1) \cdot \vec{k}} + e^{-i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_2) \cdot \vec{k}} \right), \end{aligned} \quad (1.172)$$

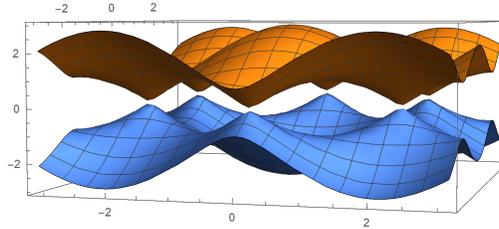
o en forma matricial

$$\begin{pmatrix} -E & 1 + e^{i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_1) \cdot \vec{k}} + e^{i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_2) \cdot \vec{k}} \\ 1 + e^{-i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_1) \cdot \vec{k}} + e^{-i(-\vec{\delta}_3 + \vec{\delta}_2) \cdot \vec{k}} & -E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}_A) \\ \psi(\vec{r}_B) \end{pmatrix} = 0. \quad (1.173)$$

De aquí se sigue que

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{3 + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 2 \cos(3k_y a)}. \quad (1.174)$$

Esta relación de dispersión se muestra en la Figura 1.11.



**Figura 1.11:** Relación de dispersión en grafeno.

Posee los siguientes puntos de alta simetría

$$\begin{aligned} \Gamma &= (0, 0), \\ M &= \frac{2\pi}{3a}(1, 0), \\ K &= \frac{2\pi}{3a} \left( 1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right), \\ K' &= \frac{2\pi}{3a} \left( 1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right). \end{aligned} \quad (1.175)$$

Alrededor de los puntos de Dirac,  $K$  y  $K'$ , tenemos que

$$E(\vec{k}) \simeq v_F |\vec{k}|, \quad (1.176)$$

donde la velocidad de Fermi  $v_F \simeq 10^6 \text{m/s}$ . Esta relación lineal nos indica que a bajas energías, los portadores de carga en el grafeno se comportan como fermiones de Dirac sin masa. La naturaleza *relativista* de estos electrones se pudo verificar estudiando el efecto Hall cuántico en este material.

A continuación discutiremos las soluciones de la ecuación de Dirac en el plano en presencia de un campo magnético perpendicular.

### 1.4.3 Ecuación de Dirac en un campo magnético

Para plantear el problema de resolver la ecuación de Dirac en presencia de un campo magnético uniforme, haremos un recorrido desde la dinámica de las partículas clásicas y cuánticas hasta llegar a las partículas de Dirac. El lector interesado puede consultar la Referencia [11] para mayores detalles.

#### Partícula clásica

Recordemos que, clásicamente, una partícula con carga  $q$  y masa  $m$  se mueve bajo la influencia de campos electromagnéticos de acuerdo a

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (1.177)$$

donde  $\vec{v}$  es la velocidad de la partícula,  $\vec{p}$  su momentum, mientras que  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$  son los campos eléctrico y magnético, respectivamente. Si consideramos el movimiento bajo la influencia de un campo magnético en la dirección  $z$ ,  $\vec{E} = 0$  y  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , tenemos que

$$\vec{v} \times \vec{B} = v_y B_0 \hat{i} - v_x B_0 \hat{j}, \quad (1.178)$$

es decir, no hay fuerza de Lorentz a lo largo de la dirección del campo. Entonces, las ecuaciones de movimiento son

$$m \frac{dv_x}{dt} = qB_0 v_y, \quad m \frac{dv_y}{dt} = -qB_0 v_x, \quad m \frac{dv_z}{dt} = 0. \quad (1.179)$$

Esto nos garantiza que el momentum lineal en la dirección  $z$  se conserva. Para resolver el movimiento en el plano  $x - y$ , derivamos la ecuación para  $v_x$  con respecto al tiempo una vez más, es decir,

$$m \frac{d^2 v_x}{dt^2} = qB_0 \frac{dv_y}{dt} = -(qB_0)^2 v_x, \quad (1.180)$$

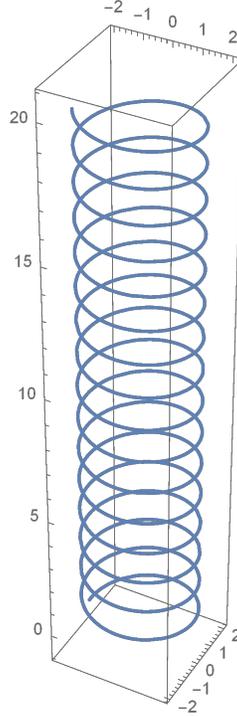
y análogamente en la otra dirección. Con las condiciones iniciales apropiadas, las soluciones a estas ecuaciones son

$$v_x = v \sin(\omega_B t), \quad v_y = v \cos(\omega_B t), \quad (1.181)$$

donde  $\omega_B = qB_0/m$  es la frecuencia de ciclotrón. Integrando una vez más estas expresiones, tenemos que la trayectoria de la partícula es de la forma

$$x(t) = -\frac{v}{\omega_B} \cos(\omega_B t) + x_0, \quad y(t) = \frac{v}{\omega_B} \sin(\omega_B t) + y_0. \quad (1.182)$$

Al cociente  $v/\omega_B$  se le llama radio de Larmor. Entonces, la trayectoria de la partícula es en forma de hélices alrededor de las líneas de campo, como se muestra en la Figura 1.12.



**Figura 1.12:** Trayectoria clásica de una partícula cargada en un campo magnético uniforme.

El lagrangiano del cual podemos derivar las ecuaciones de movimiento toma la forma

$$L(\vec{x}, \dot{\vec{x}}) = \frac{1}{2} m \dot{\vec{x}}^2 - q\phi + q\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A}, \quad (1.183)$$

donde  $\phi$  y  $\vec{A}$  son los potenciales escalar y vectorial a partir de los cuales definimos los campos eléctrico y magnético como

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}, \quad B = \nabla \times \vec{A}. \quad (1.184)$$

El Hamiltoniano correspondiente lo obtenemos a partir del momentum canónico

$$\vec{\pi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{x}}} = m\dot{\vec{x}} + q\vec{A} \equiv \vec{p} + q\vec{A}, \quad (1.185)$$

de donde

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{\vec{\pi}^2}{2m} + q\phi \equiv \frac{(\vec{p} + q\vec{A})^2}{2m} + q\phi. \quad (1.186)$$

Al reemplazo  $\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + q\vec{A}$  se le llama sustitución mínima o acoplamiento mínimo al campo electromagnético. En nuestro caso, para definir un campo magnético uniforme en la dirección  $z$ , elegimos

$$\phi = 0, \quad \vec{A} = -B_0 x \hat{j}. \quad (1.187)$$

Entonces,

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{(p_y - qB_0 x)^2}{2m}. \quad (1.188)$$

Con este Hamiltoniano se pueden describir las trayectorias clásicas de una partícula cargada inmersa en un campo magnético de fondo.

### Partícula cuántica: Problema de Landau

En el caso de una partícula cuántica, promovemos este Hamiltoniano al nivel de operadores. Estamos interesados en resolver la ecuación estacionaria

$$\left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - qB_0 \hat{x})^2}{2m} \right) \psi(x, y) = E\psi(x, y). \quad (1.189)$$

Como la coordenada  $y$  no aparece en el Hamiltoniano (es una coordenada cíclica), proponemos una función de onda de la forma

$$\psi(x, y) = \phi(x)e^{-iky}, \quad (1.190)$$

que nos permite reescribir

$$\begin{aligned} \left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(\hat{p}_y - qB_0 \hat{x})^2}{2m} \right) \psi(x, y) &= \left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{(k - qB_0 \hat{x})^2}{2m} \right) \phi(x)e^{iky} \\ &= \left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega_B^2 (\hat{x} - x_0)^2}{2} \right) \phi(x)e^{iky}, \end{aligned} \quad (1.191)$$

donde hemos definido

$$\omega_B = \frac{qB_0}{m}, \quad x_0 = -\frac{k}{qB_0}. \quad (1.192)$$

De esta manera, la ecuación estacionaria de Schrödinger toma la forma familiar

$$\left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega_B^2 (\hat{x} - x_0)^2}{2} \right) \phi(x) = E\phi(x), \quad (1.193)$$

que corresponde a la ecuación estacionaria para un oscilador armónico cuántico unidimensional para el cual la posición de equilibrio se encuentra en  $x_0$  y no en el origen. Las

soluciones a este problema se pueden encontrar en cualquier libro de texto de mecánica cuántica [12]. Los valores propios para la energía son de la forma

$$E_n = \omega_B \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{qB_0}{m} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (1.194)$$

es decir que los estados están separados por una distancia proporcional a la intensidad del campo magnético, mientras que los estados (de Landau) son

$$\phi_n(x) = \left( \frac{qB_0}{2\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad \xi = \sqrt{\frac{qB_0}{2}} (x - x_0). \quad (1.195)$$

donde los  $H_n(x)$  son los polinomios de Hermite.

### Grafeno: Problema relativista de Landau

En el caso de grafeno, trabajamos en unidades donde  $v_F = 1$ , partimos de [11]

$$H_g = \vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}. \quad (1.196)$$

La ecuación estacionaria de Dirac toma la forma

$$\begin{pmatrix} 0 & \hat{\pi}_x - i\hat{\pi}_y \\ \hat{\pi}_x + i\hat{\pi}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}. \quad (1.197)$$

Esta ecuación es equivalente al sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} (\hat{\pi}_x - i\hat{\pi}_y)\phi_1 &= E\phi_2 \\ (\hat{\pi}_x + i\hat{\pi}_y)\phi_2 &= E\phi_1. \end{aligned} \quad (1.198)$$

Si despejamos  $\phi_1$  de la segunda ecuación de este sistema y la insertamos en la primera, tenemos

$$(\hat{\pi}_x - i\hat{\pi}_y) \frac{(\hat{\pi}_x + i\hat{\pi}_y)}{E} \phi_2 = E\phi_2, \quad (1.199)$$

y análogamente para  $\phi_2$ . Por lo tanto, podemos reescribir el sistema de ecuaciones como

$$(\hat{\pi}_x + i\hat{\pi}_y)(\hat{\pi}_x - i\hat{\pi}_y)\phi_1 = E^2\phi_1, \quad (\hat{\pi}_x - i\hat{\pi}_y)(\hat{\pi}_x + i\hat{\pi}_y)\phi_2 = E^2\phi_2, \quad (1.200)$$

o bien

$$\begin{aligned} (\hat{\pi}_x^2 - i[\hat{\pi}_x, \hat{\pi}_y] + \hat{\pi}_y^2)\phi_1 &= E^2\phi_1, \\ (\hat{\pi}_x^2 + i[\hat{\pi}_x, \hat{\pi}_y] + \hat{\pi}_y^2)\phi_2 &= E^2\phi_2. \end{aligned} \quad (1.201)$$

Ahora, notemos que el conmutador

$$\begin{aligned} [\hat{\pi}_x, \hat{\pi}_y] &= [\hat{p}_x, \hat{p}_y - qB_0\hat{x}] \\ &= [\hat{p}_x, \hat{p}_y] - qB_0[\hat{p}_x, \hat{x}] \\ &= iqB_0. \end{aligned} \quad (1.202)$$

Entonces, nuestro sistema de ecuaciones se escribe como

$$\begin{aligned}(\hat{\pi}_x^2 + \hat{\pi}_y^2)\phi_1 &= \epsilon^{(+)}\phi_1 \\(\hat{\pi}_x^2 + \hat{\pi}_y^2)\phi_2 &= \epsilon^{(-)}\phi_2,\end{aligned}\tag{1.203}$$

con

$$\epsilon^{(\pm)} = E^2 \pm qB_0.\tag{1.204}$$

Por otro lado,

$$(\hat{\pi}_x^2 + \hat{\pi}_y^2)\phi_{1,2} = \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{(2qB_0)^2}{4}(x - x^0)^2\right)\phi_{1,2},\tag{1.205}$$

por lo que, si tomamos en la ecuación no relativista  $m = 1/2$ , tenemos las mismas ecuaciones de movimiento para los orbitales de Landau relativistas. Es decir,

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \frac{(2qB_0)^2}{4}(x - x^0)^2\right)\phi_{1,2} = \epsilon^{(\mp)}\phi_{1,2}.\tag{1.206}$$

De aquí se sigue directamente que los valores para la energía en este caso son

$$\epsilon_n^{(\pm)} = 2qB_0 \left(n + \frac{1}{2}\right).\tag{1.207}$$

Entonces,

$$\epsilon_n^{(-)} = E_n^2 - qB_0 = 2qB_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad \Rightarrow \quad E_n^{(2)} = \sqrt{2qB_0 n},\tag{1.208}$$

y en analogía,

$$E_n^{(1)} = \sqrt{2qB_0(n + 1)}.\tag{1.209}$$

En este caso, los niveles de energía no están equiespaciados y escalan con la raíz cuadrada de la intensidad del campo externo.

### Deformaciones uniaxiales

Se sabe que las deformaciones mecánicas en grafeno y otros materiales modifican sus propiedades electrónicas (ver, por ejemplo, [13]). Algunos otros materiales son intrínsecamente inhomogéneos. Esto ha dado origen a una nueva área de investigación en la ciencia de los materiales llamada *deformatrónica*. Para materiales 2D, una deformación de este estilo genera campos pseudomagnéticos ultraintensos.

Como efecto de la deformación, los parámetros de tunelaje cambian con respecto al caso ideal. Esto hace que los puntos de Dirac se desplacen y los correspondientes conos se inclinen y cambien su sección transversal. En el caso de deformaciones uniaxiales, esta se vuelve elíptica [13], en lugar de ser conos con sección transversal circular. La implicación directa es que la velocidad de Fermi deja de ser isotrópica.

Para modelar estas condiciones, podemos introducir una versión anisotrópica de la ecuación de Dirac, que bajo una deformación uniaxial toma la forma [14]

$$v_F \begin{pmatrix} 0 & a\hat{\pi}_x - ib\hat{\pi}_y \\ a\hat{\pi}_x + ib\hat{\pi}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(x, y) \\ \psi_2(x, y) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1(x, y) \\ \psi_2(x, y) \end{pmatrix}, \quad (1.210)$$

donde hemos recuperado la velocidad de Fermi y los operadores involucrados son los mismos que los del caso ideal, pero los parámetros  $a$  y  $b$  son los que caracterizan la deformación aplicada. En general, estos parámetros dependen de las coordenadas, pero para deformaciones pequeñas, como las que vamos a considerar nosotros, se pueden considerar constantes.

Procediendo de la manera usual, vemos que la ecuación de Dirac anisotrópica es equivalente al sistema de ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \left( a^2 \hat{\pi}_x^2 - iab[\hat{\pi}_x, \hat{\pi}_y] + b^2 \hat{\pi}_y^2 \right) \psi_1 &= \frac{E^2}{v_F^2} \psi_1 \\ \left( a^2 \hat{\pi}_x^2 + iab[\hat{\pi}_x, \hat{\pi}_y] + b^2 \hat{\pi}_y^2 \right) \psi_2 &= \frac{E^2}{v_F^2} \psi_2. \end{aligned} \quad (1.211)$$

Nuevamente, adoptamos una norma de tipo Landau para definir al potencial vectorial y definimos

$$\psi_j(x, y) = e^{iky/\zeta} \psi_j(x), \quad \zeta = \frac{b}{a}, \quad j = 1, 2, \quad (1.212)$$

de modo que nuestro sistema de ecuaciones se reescribe como

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + V_1^\zeta(x) \right] \psi_1(x) &= \varepsilon_{a,1} \psi_1(x), \\ \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + V_2^\zeta(x) \right] \psi_2(x) &= \varepsilon_{a,2} \psi_2(x). \end{aligned} \quad (1.213)$$

donde

$$V_j^\zeta(x) = \zeta^2 (k + qA_y(x))^2 + (-1)^{j-1} \zeta qB(x), \quad \varepsilon_{a,j} = \frac{\varepsilon_j}{a^2}, \quad j = 1, 2. \quad (1.214)$$

Aquí hemos supuesto que el campo externo puede depender de una de las coordenadas sobre la muestra de grafeno. Además, el caso  $\zeta = 1$  corresponde al caso sin deformaciones, mientras que  $\zeta < 1$  o  $\zeta > 1$  caracterizan la dirección en la que se ha aplicado la deformación. El sistema (1.213) tiene una estructura supersimétrica en el sentido de la mecánica cuántica, lo que permite considerar deformaciones que producen campos pseudomagnéticos no homogéneos, cuyo perfil se determina a partir del potencial vector de la manera usual, es decir,

$$A_y(x) = \frac{B_0}{\alpha} F(\alpha x), \quad \vec{B}(x) = \left( 0, 0, B_0 \frac{d}{dx} F(\alpha x) \right), \quad (1.215)$$

donde  $B_0$  es una constante y  $F$  es una función suave. Esto nos permite escribir el sistema de ecuaciones en la forma más conveniente

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d}{dx} \left( k + \frac{\beta}{\alpha} F(\alpha x) \right) + \left( k + \frac{\beta}{\alpha} F(\alpha x) \right)^2 \right] \psi_1(x) &= \varepsilon_{a,1} \psi_1(x), \\ \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d}{dx} \left( k + \frac{\beta}{\alpha} F(\alpha x) \right) + \left( k + \frac{\beta}{\alpha} F(\alpha x) \right)^2 \right] \psi_2(x) &= \varepsilon_{a,2} \psi_2(x), \end{aligned} \quad (1.216)$$

con  $\beta = \zeta q B_0$ .

Para ilustrar el efecto de esas deformaciones, consideremos un campo magnético uniforme, que definimos como mediante

$$A_y = B_0 x, \quad \vec{B} = (0, 0, B_0), \quad (1.217)$$

y que da lugar a cuantización en niveles de Landau con deformaciones en los conos de Dirac. En este ejemplo, los potenciales compañeros supersimétricos son

$$V_j^\zeta(x) = \zeta^2 (k + Dx)^2 + (-1)^{j-1} \zeta D, \quad j = 1, 2, \quad (1.218)$$

con  $D = qB_0$ . Este caso corresponde nuevamente a un oscilador armónico desplazado, cuyos niveles de energía son

$$\varepsilon_{2,a}^0 = 0, \quad \varepsilon_{2,a}^n = \varepsilon_{1,a}^{n-1} = \zeta(2D)n, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.219)$$

o bien,

$$E_{2,a}^0 = 0, \quad E_{2,a}^n = E_{1,a}^{n-1} = \hbar v_F \sqrt{ab(2D)n}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.220)$$

El efecto de la anisotropía puede cuantificarse por el parámetro  $\xi = \sqrt{ab}$ , que dependiendo de su magnitud, hará que dichos niveles aparezcan más juntos o se separen.

## 1.5 Comentarios finales

En este capítulo hemos planteado distintas facetas donde la ecuación de Dirac es el ingrediente necesario para estudiar distintos materiales modernos. Hay muchos otros materiales y fenómenos que no se han cubierto, pero que el lector interesado seguramente puede encontrar amplia literatura al respecto.

La ecuación de Dirac nos provee de una plataforma natural para conectar fenómenos que ocurren en distintas ramas de la física, desde la física nuclear, de partículas elementales y cosmología, que pueden encontrar símiles y análogos en algunos materiales y viceversa. Es un área sumamente interesante donde la participación de distintas comunidades puede arrojar luz sobre nuevas líneas de investigación y desarrollo tanto teórico como aplicado. Espero que los participantes de esta escuela se motiven y den pasos decisivos en esta dirección.

**Agradecimientos:** Agradezco el apoyo financiero de parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) bajo el proyecto FORDECYT-PRONACES/61533/2020. Agradezco a Julio César Pérez Pedraza por las valiosas discusiones y cuidadosa lectura del manuscrito.

## Bibliografía

- [1] J. D. Bjorken y S. D. Drell, *Relativistic quantum mechanics*. International series in pure and applied physics, New York: McGraw-Hill, 1964.
- [2] F. Halzen y A. Martin, *Quarks & Leptons: An introductory course in modern particle physics*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [3] W. Greiner, *Relativistic quantum mechanics; wave equations*. Theoretical physics, V.3, Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [4] A. Matulis y F. M. Peeters, “Analogy between one-dimensional chain models and graphene”, *American Journal of Physics*, vol. 77, pp. 595-601, July 2009.
- [5] E. C. Marino, *Quantum Field Theory Approach to Superconductivity*, pp. 369–386. Cambridge University Press, 2017.
- [6] W. P. Su, J. R. Schrieffer y A. J. Heeger, “Solitons in polyacetylene”, *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 1698–1701, June 1979.
- [7] W. P. Su, J. R. Schrieffer y A. J. Heeger, “Soliton excitations in polyacetylene”, *Physical Review B*, vol. 22, pp. 2099–2111, August 1980.
- [8] R. Jackiw y C. Rebbi, “Solitons with fermion number  $\frac{1}{2}$ ”, *Physical Review D*, vol. 13, pp. 3398–3409, June 1976.
- [9] T. L. Li y K. J. Kuhn, “Band-offset ratio dependence on the effective-mass hamiltonian based on a modified profile of the GaAs –  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$  as quantum well”, *Physical Review B*, vol. 47, pp. 12760–12770, May 1993.
- [10] A. Geim y K. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [11] J. M. G. Valdés, “*Electrones Planares en un Campo Magnético*”, Tesis de maestría, Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH, 2012.
- [12] D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*. New York: Pearson / Prentice Hall, 2nd ed., 2005.
- [13] G. G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva y H. Terrones, “Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2d materials: a review”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 80, p. 096501, August 2017.
- [14] Y. Concha, A. Huet, A. Raya y D. Valenzuela, “Supersymmetric quantum electronic states in graphene under uniaxial strain”, *Materials Research Express*, vol. 5, p. 065607, June 2018.

# Capítulo 2

## El análisis de ciclo de vida como herramienta para determinar las huellas ecológicas de los materiales

José Núñez González, César Rodrigo Ruiz Camou  
*Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia*  
*Universidad Nacional Autónoma de México, México*

### 2.1 Resumen

En este capítulo se presenta un estudio de las huellas ecológicas de diversos materiales. La información se obtuvo de la base de datos *environmental footprints\** y las categorías de impacto ambiental son evaluadas con el software OpenLCA. Se presenta la huella de carbono, la huella energética y huella de agua para los principales metales, polímeros y cerámicos. Además, se incluyen impactos para las principales fuentes de energía y modos de transporte. De los resultados calculados se identifican los materiales con mayores cargas ambientales. Estos resultados pueden ser útiles para la selección eco-informada de materiales.

### 2.2 Introducción

La evaluación de las huellas ecológicas de los materiales ha tomado un gran interés en años recientes debido a problemáticas ambientales como el cambio climático, el agujero de la capa de ozono y el agotamiento de combustibles fósiles, entre otras. El análisis de ciclo de vida (ACV) juega un papel importante para poder determinar los impactos ambientales de los materiales. El ACV es un término creado por los evaluadores ambientales para determinar los impactos de un material, desde que se extrae de la naturaleza, se procesa,

---

\*<https://eplca.jrc.ec.europa.eu/EnvironmentalFootprint.html>

se utiliza y finalmente se desecha. Considera todos los recursos consumidos durante la vida del material y las emisiones al ambiente que se producen. Es muy importante comparar los distintos materiales para funciones similares con la finalidad de impulsar la fabricación de aquellos óptimos para el ambiente.

Existen muchos trabajos publicados que describen la técnica de análisis de ciclo de vida, como se puede ver en monografías recientes [1, 2]. Los fundamentos y el marco de trabajo de esta metodología se estandarizó como la ISO 14040 [3].

Algunos autores consideran de gran importancia la selección de materiales ecológicamente informada [4] para el diseño de productos o procesos. Estas estrategias aplicadas al desarrollo de productos se denominan eco-diseño o diseño para el ambiente [5]. Es necesario extender la evaluación ambiental de los materiales para determinar impactos potenciales que sus usos conllevan.

En décadas anteriores se desarrollaron una gran cantidad de trabajos sobre el análisis de ciclo de vida de los procesos de fabricación de los materiales, así como de las aplicaciones de ellos como productos. Los materiales se pueden agrupar en diversas familias, por ejemplo, los metales, los polímeros, los cerámicos y los híbridos.

Las primeras discusiones del análisis de ciclo de vida de la producción de acero y aluminio están relacionadas con la fabricación de piezas de automóviles [6]. Un inventario del ciclo de vida del acero utilizado en los automóviles [7] mostró que el uso del automóvil es el principal responsable de la mayoría de las preocupaciones ambientales consideradas.

Los datos del inventario del ciclo de vida para la producción y procesamiento de un gran número de metales se desarrollaron y armonizaron en el marco del proyecto Ecoinvent 2000 [8, 9]. Los datos completos se basan en fuentes de la industria, la literatura y las dependencias físicas.

Tan y Khoo [10] estudiaron, utilizando un enfoque de evaluación del ciclo de vida, la producción de barras de aluminio a partir de la conversión de bauxita en alúmina, el procesamiento de alúmina en aluminio y el producto fundido final. Por otro lado, la producción conjunta de cobre y molibdeno se describe con más detalle en el trabajo de Ayres *et al.* [11].

La evaluación de impacto ambiental de los materiales también ha sido reportada por industrias. CSIRO Minerals utilizó el ACV para evaluar los impactos ambientales "de la cuna a la puerta" de una serie de procesos de producción de metales que se practican actualmente o potencialmente en Australia [12]. Los metales considerados incluyeron cobre, níquel, aluminio, plomo, zinc, acero, acero inoxidable y titanio, tanto por rutas pirometalúrgicas como hidrometalúrgicas en algunos casos.

Para evaluar la evolución del impacto medioambiental de ArcelorMittal Gent durante el período 1995-2005, se propusieron 6 indicadores de ecoeficiencia parcial o ecointensidades teniendo en cuenta la evolución de la producción [13]. Para las categorías de impacto, acidificación, toxicidad humana (emisiones a la atmósfera) y uso del agua, ArcelorMittal Gent logró una disociación absoluta del impacto ambiental y la producción de acero como resultado de una mayor eficiencia de producción y mediante una serie de medidas integradas en el proceso. Rojas-Cárdenas *et al.* [14] presentaron las

intensidades de energía y CO<sub>2</sub> en la industria siderúrgica mexicana con base en un sistema de límites definido que permite comparar estos indicadores con los de otros países. Bajo estas condiciones límite, la industria mexicana del hierro y el acero demostró ser más eficiente en energía y menos intensa en carbono que las de Estados Unidos y China.

El ACV es una herramienta útil para el análisis y la evaluación medioambiental de edificios y materiales de construcción. Jonsson *et al.* [15] fueron de los primeros en realizar un ACV de estructuras de construcción de concreto y acero. El concreto es el material de construcción más utilizado. Los seres humanos no consumen ningún otro material en cantidades tan tremendas, excepto el agua. Debido a su gran consumo, incluso pequeñas reducciones de emisiones de gases de efecto invernadero por tonelada de concreto fabricado pueden tener un impacto global significativo [16]. La sostenibilidad debe integrarse en un proyecto de construcción bajo la consideración de su ACV. En términos absolutos, la sostenibilidad solo es posible cuando la construcción utiliza recursos energéticos renovables y materiales renovables o materiales reciclados de los residuos de la construcción [17].

La investigación del impacto ambiental de los polímeros utilizando el análisis de ciclo de vida comenzó con la aplicación a la producción de botellas de polietileno [18] y empaques para productos alimenticios. Los envases y empaques representan aproximadamente un tercio de los desechos sólidos de México, lo que genera un serio problema ambiental y financiero para los municipios que soportan la carga de la gestión y la eliminación final de los residuos [19].

En los últimos años, se ha producido un aumento de la presión legislativa y de los consumidores sobre el sector del embalaje para reducir el impacto medioambiental de sus productos, que a menudo son de un solo uso. Dormer *et al.* [20] realizaron un análisis de la huella de carbono en la fabricación de plásticos. Utilizando la base de datos de un fabricante de plásticos, se realizó un estudio desde la cuna hasta la tumba para bandejas producidas a partir de tereftalato de polietileno reciclado, calculando la huella de carbono del producto y analizando cómo varios parámetros afectan la huella de carbono. Tanto en los procesos de extrusión como en los de termoformado, se encontró que las huellas de carbono específicas de fabricación que surgen del consumo de electricidad, energía de agua enfriada y aire comprimido disminuyen logarítmicamente con la velocidad de producción.

Los biopolímeros generalmente se consideran una alternativa ecológica a los polímeros petroquímicos debido a la materia prima renovable empleada para producirlos y su biodegradabilidad. Sin embargo, las prácticas agrícolas utilizadas para cultivar estas materias primas a menudo conllevan cargas ambientales significativas y la energía de producción puede ser más alta que la de los polímeros petroquímicos [21]. No obstante, las tendencias en los estudios muestran que el perfil ambiental de estos biopolímeros está mejorando y puede continuar haciéndolo en el futuro.

El desarrollo de materiales híbridos combina lo mejor de varios materiales y ha llevado a tener materiales más ligeros y resistentes, entre otras ventajas. Song *et al.* [22] estudiaron la energía del ciclo de vida de los compuestos reforzados con fibra fabricados mediante el proceso de pultrusión. En particular, evaluaron el potencial de los mate-

riales compuestos para ahorrar energía en aplicaciones automotrices. Los hallazgos de este estudio muestran que las piezas compuestas pultruidas pueden ahorrar más energía en la aplicación a camiones y autobuses que el acero, pero no el aluminio.

Corbiere-Nicollier *et al.* [23] realizaron una evaluación del ciclo de vida de las biofibras que sustituyen a las fibras de vidrio como refuerzo en plásticos. El consumo de energía y otros impactos ambientales se reducen fuertemente por el uso de fibras renovables en bruto, debido a tres factores importantes: a la sustitución de la producción de fibra de vidrio por la producción de fibra natural; b la reducción indirecta en el uso de polipropileno ligada a la mayor proporción de fibra de caña de China utilizada y c el peso reducido de la paleta, que reduce el consumo de combustible durante el transporte.

La lista de materiales más relevantes en los productos ha cambiado a lo largo de la historia. Los dispositivos y materiales han tenido un alto grado de desarrollo tecnológico y se integran constantemente en productos electrónicos de consumo masivo con aplicaciones en muchos aspectos de la vida moderna: generación y almacenamiento de energía, tecnologías de la información y la comunicación, sensores multicomponentes, salud y transporte, entre otros; algunos ejemplos incluyen los materiales piezoeléctricos, termoeléctricos, magnéticos, conductores iónicos y semiconductores.

Ibn-Mohammed *et al.* [24] analizaron la sustitución de un piezoeléctrico a base de plomo, zirconio y titanio (PTZ) por un piezoeléctrico a base de niobio, sodio y potasio (KNN). El resultado revela que el KNN tiene mayores impactos sobre el medio ambiente, a pesar de no tener la toxicidad del plomo, los resultados del ACV arrojaron que la toxicidad de algunos compuestos del niobio superan la toxicidad del plomo.

Las energías renovables dependen en gran medida de nuevos materiales y procesos eficientes [25]. Las celdas fotovoltaicas (PV) de perovskita han atraído una atención mundial significativa en los últimos años. Aunque la estabilidad de la conversión de energía es una preocupación, existe un gran potencial para que las perovskitas ingresen al mercado global. Celik *et al.* [26] encontraron que los impactos ambientales de la fabricación de celdas solares de perovskita fueron menores que las de mono-Si. Sin embargo, los impactos ambientales de la unidad de electricidad generada fueron más altos que toda la tecnología fotovoltaica comercial, principalmente debido a la vida útil más corta de la celda solar de perovskita.

El grafeno es un material recién descubierto con una serie de aplicaciones técnicas prometedoras debido a sus propiedades únicas [27]. El grafeno muestra una promesa sustancial en la mejora del rendimiento técnico de una variedad de aplicaciones. Para lograr su desarrollo y antes de su posible adopción masiva, es fundamental comprender los impactos ambientales asociados del ciclo de vida, desde la cuna hasta la tumba [27].

Una aplicación futura prometedora del grafeno es como aditivo compuesto. Arvidsson *et al.* [28] compararon dos rutas de producción para el grafeno en solución utilizando una evaluación del ciclo de vida de la cuna a la puerta que se centra en las posibles diferencias en el uso de energía, la huella hídrica azul, la toxicidad humana y la ecotoxicidad. Los datos utilizados para la evaluación se basan en información de artículos científicos y patentes. Las rutas de producción se basan en ultrasonidos o reducción química. Los resultados muestran que la vía de ultrasonidos tiene un menor uso de

energía y agua, pero mayores impactos humanos y de ecotoxicidad, en comparación con la vía de reducción química.

Considerando todos los estudios anteriores, podemos comprobar la importancia del análisis de ciclo de vida en la evaluación del impacto ambiental de los materiales. En la mayoría de los trabajos publicados se aplican los métodos y procesos definidos de acuerdo con la ISO 14040. A pesar de la cantidad de trabajos reportados en la literatura, la evaluación de los impactos ecológicos de los materiales ha aumentado su importancia, ya que constantemente se están desarrollando nuevos materiales y nuevas tecnologías.

El objetivo de este capítulo es presentar los detalles básicos para la evaluación de impactos ambientales de los materiales que dan vida a los productos que utilizamos para satisfacer alguna necesidad. Esta evaluación puede llevarse a cabo por medio del ACV con el acceso a bases de datos con la información sobre la producción de materiales y software especializado en estas evaluaciones de sustentabilidad.

Específicamente, las siguientes cuestiones son abordadas: la representación del ciclo de vida como el sistema producto, el análisis de flujo de materia y energía, la cuantificación de impactos ambientales y la interpretación de resultados. Se utiliza la metodología Recipe midpoint H como el conjunto de modelos para evaluar las categorías de impacto ambiental. En esta investigación se utilizan datos de la base ambiental footprints para conocer las huellas ecológicas de los materiales.

La sección 2.3 presenta la metodología de análisis de ciclo de vida. En la sección 2.4 se analizan los datos y se presentan un conjunto de huellas ecológicas de los materiales. Estos resultados presentados pueden ser útiles para el diseño de productos de manera ecológicamente informada (ver sección 2.4.6). Finalmente, en la sección 2.5 se presentan las conclusiones.

## 2.3 Metodología

Últimamente ha tomado relevancia la forma y frecuencia en que se extraen, procesan, manufactura, usan y se desechan los productos, puesto que disminuye la habilidad del planeta para brindar un soporte vital. En este sentido, para lograr un futuro más sostenible es necesario aplicar principios y metodologías que permitan analizar y evaluar el impacto ambiental, social y económico de los productos, entre estas, el análisis de ciclo de vida en aspectos ambientales.

El análisis de ciclo de vida evalúa los impactos ambientales de un material o un producto. Considera desde la extracción de materias primas, la fabricación, la distribución, el uso y el fin de vida. La norma internacional ISO 14040 describe los principios y el marco de trabajo para el análisis de ciclo de vida.

El ACV es una de varias técnicas de gestión ambiental (por ejemplo, evaluación de riesgos, evaluación del desempeño ambiental, auditoría ambiental y evaluación de impacto ambiental) y puede que no sea la técnica más apropiada para usar en todas las situaciones.

Un proyecto de evaluación de ciclo de vida consta de cuatro fases. La primera está constituida por la definición de objetivo y alcance [29]. En esta fase se define el motivo de la realización del ACV y la aplicación que se dará al análisis. Incluye una descripción clara del producto que será estudiado y las funciones que realiza.

El ACV modela el ciclo de vida de un producto como su sistema producto, el cual realiza una o más necesidades definidas. Los sistemas productos pueden ser subdivididos en un conjunto de procesos unitarios. Un proceso unitario está definido como la unidad más pequeña que transforma las entradas en salidas.

Comúnmente la descripción de las fronteras del sistema se representa por medio de un diagrama de procesos unitarios correspondiente a la secuencia de manufactura, uso y tratamiento de residuos. Este diagrama incluye las entradas de materia y energía y las salidas como productos, desechos y emisiones.

En la segunda fase se cuantifican las emisiones del sistema producto, esta es llamada inventario de ciclo de vida [30]. Un inventario de ciclo de vida es la cuantificación de todas las entradas y salidas para generar un producto, proceso o servicio. Consiste en un balance de materia y energía en cada operación unitaria. Los procesos unitarios están conectados uno con otro por flujos intermedios, se pueden conectar a otros sistemas por medio de flujos productos y al ambiente por medio de flujos elementales.

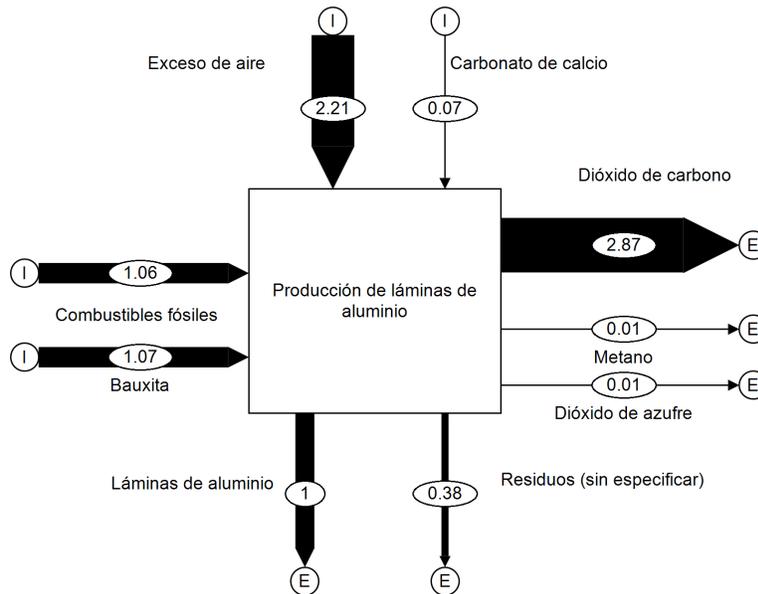
Un flujo elemental es un material o energía que entra el sistema estudiado y ha sido tomado del ambiente sin previo procesamiento. Asimismo es un material o energía que sale del sistema y no puede tener procesamiento adicional. Ejemplo de flujos elementales son la radiación solar, el agua de lluvia o las emisiones de CO<sub>2</sub> resultantes de la combustión de biomasa. Un flujo producto es el resultado de la transformación de los materiales a través de procesos unitarios en productos finales o semi-acabados. Los flujos productos constituyen los materiales de la tecnosfera.

Los sectores industriales dedicados a la fabricación de materiales proveen información de la cantidad de materia y energía que se requiere para su producción, esto ha permitido contar con diversas bases de datos. A través de diversas iniciativas de agencias de protección ambiental y la académica ha crecido la cantidad de información disponible sobre la eficiencia y el desempeño ambiental de la producción de materiales industriales.

Algunas bases de datos con inventarios de ciclo de vida son:

- La base de datos ecoinvent: <https://www.ecoinvent.org/>
- La base de datos de Estados Unidos: <https://www.lcacommons.gov/>
- La base de datos europea de referencia sobre el ciclo de vida (ELCD):  
<https://nexus.openlca.org/database/ELCD>
- La base de datos environmental footprints:  
<https://eplca.jrc.ec.europa.eu/EnvironmentalFootprint.html>

Las bases de datos de inventarios de ciclo de vida permiten conocer los principales materiales y emisiones del proceso de fabricación de productos. La Figura 2.1 muestra los principales materiales en la producción de aluminio. Esta información se obtuvo de la base de datos del inventario de ciclo de vida ELCD.



**Figura 2.1:** Entradas y salidas del proceso de producción de láminas de aluminio.

El inventario enumera el consumo de recursos y las emisiones, pero no todos son igualmente malignos: algunos son más preocupantes que otros. Los datos inventariados se relacionan con la categoría de impacto ambiental a la que contribuyen, multiplicando cada uno por su factor de caracterización para obtener la contribución potencial de esa sustancia a ese impacto. Cada método de evaluación considera unos determinados factores de caracterización, una sustancia puede contribuir a más de un impacto ambiental.

La evaluación de impactos ambientales es la tercera fase [31]. Varios métodos utilizados convierten las emisiones de sustancias peligrosas y las extracciones de recursos naturales en indicadores de categoría de impacto en el nivel de punto medio (como acidificación, cambio climático y ecotoxicidad), mientras que otros emplean indicadores de categoría de impacto en el nivel de punto final (como daño a la salud humana y a la calidad del ecosistema).

La interpretación es la fase final de un ACV [32] donde los resultados de las otras fases se consideran en conjunto y se analizan a la luz de las incertidumbres de los datos aplicados y las suposiciones que se han hecho y documentado a lo largo del estudio. Las recomendaciones basadas en las conclusiones finales del estudio deben ser consecuencias lógicas y razonables de las conclusiones. Solo deben basarse en hallazgos significativos y relacionarse con la aplicación prevista del estudio según se define en la definición de la meta.

Para la generación de los análisis de ciclo de vida existe diversidad de software tanto de distribución libre como comerciales, entre los que se encuentran: OpenLCA (software libre), SimaPro y Umberto LCA (software de paga).

Las huellas ecológicas de los materiales fueron evaluadas a través del inventario de ciclo de vida de la base de datos environmental footprints. Los cálculos se realizaron en el software OpenLCA, con el objetivo de obtener datos de desempeño ambiental de los principales materiales, modos de transporte y fuentes de energía. El alcance es de la cuna a la puerta de la fábrica. La evaluación de impactos se realizó usando la metodología Recipe midpoint H para las categorías de impacto: cambio climático, uso de agua y demanda acumulativa de energía fósil. Para el caso de fuentes de energía se consideraron las categorías de uso de suelo y emisiones de partículas. La evaluación tiene como fin comparar el desempeño de los materiales de una misma familia: metales, polímeros, cerámicos e híbridos.

## 2.4 Huellas ecológicas de los materiales

Toda actividad humana tiene algún impacto en el medio ambiente. Al menos parte de este impacto se deriva de la fabricación, uso y eliminación de productos y los productos, sin excepción, están hechos de materiales.

Para la selección eco-informada de materiales se requiere información clave de sus impactos ambientales. Uno de los principales métodos establecidos para la evaluación de la sustentabilidad de los materiales es el análisis de ciclo de vida basado en el marco conceptual de la ISO 14040.

La selección racional de materiales para cumplir con los objetivos ambientales comienza identificando la fase de la vida del producto que causa mayor preocupación: producción, fabricación, transporte, uso o eliminación.

En las siguientes secciones se muestran algunas huellas ecológicas para los principales modos de transporte, las fuentes de energía y los principales materiales de las familias: los metales, polímeros, cerámicos e híbridos. Se trata de gráficas tipo Ashby [4] donde el eje  $y$  indica la huella ecológica y el eje  $x$  el número de ítem.

### 2.4.1 Transporte

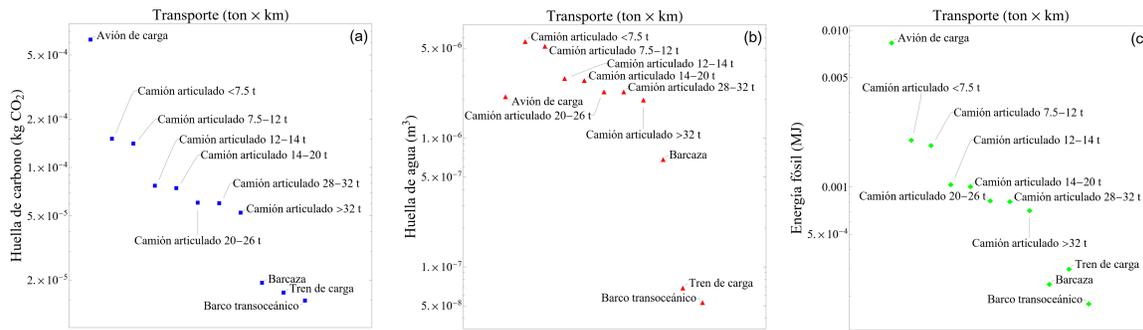
El transporte ha sido de vital importancia para la consolidación de la sociedad tal y como la conocemos, pues ha facilitado el intercambio de bienes y servicios entre extremos opuestos del planeta. Al día de hoy, contamos con un amplio panorama de sistemas de transporte que pueden movilizarse por aire, tierra o agua y cada uno facilita el movimiento de personas y materias primas de manera específica; por ejemplo, cuando una persona viaja de un continente a otro, no es viable que lo haga en un vehículo terrestre, puesto que quizá su mejor opción en términos económicos y de tiempo sea un avión comercial, o en algún otro caso, una conexión de transportes terrestres y marítimos que podrían elevar el costo y tiempo de traslado.

En esta sección se analizan las huellas de carbono (Figura 2.2a), huellas de agua (Figura 2.2b) y energía fósil requerida por tonelada-kilometro,  $t \times km$  (Figura 2.2c) para distintos tipos de transporte. Uno de los resultados que cabe destacar para análisis es el transporte en barcos transoceánicos, que se han vuelto de vital importancia para el traslado de mercancías asiáticas a otras partes del mundo, sobre todo por el hecho de que en esta zona geográfica están la mayor cantidad de industrias de semiconductores y equipos electrónicos, textiles, manufactura de plásticos y de procesamiento de tierras raras que son transportadas a otros mercados por ventas al mayoreo para que en otros lugares del mundo sean vendidos al menudeo; inclusive, en los últimos años el comercio electrónico ha permitido que personas en cualquier parte del mundo compren productos de menudeo y la misma fábrica prepare y haga el envío, aumentando la necesidad de transporte.

Por esto, es vital conocer los impactos ambientales de los barcos transoceánicos, que en los resultados se muestran como el medio de transporte con menores valores en consumo de energía fósil, huella de agua y huella de carbono, por lo que, al considerar la totalidad de toneladas transportadas, un producto de unos cuantos kg tendrá un impacto relativamente bajo comparada con uno que se envíe a través de un transporte aéreo. En este último caso, debido a que los impactos ambientales de un avión de carga son los mayores comparados con otros sistemas de transporte en términos de emisiones de  $CO_2$  equivalente y energía fósil requerida.

En el caso de huella de agua, los camiones de carga con capacidad menor de 12 toneladas son los que cuentan con el mayor consumo y un avión de carga se asemeja a aquellos camiones que transportan entre 12 y 32 toneladas. En cuanto a la huella de carbono de los camiones de carga, sus valores son similares entre sí, de la misma manera que en el consumo de energía fósil; se mantienen con valores promedio entre aviones de carga y barcos transoceánicos y trenes de carga. Finalmente, es relevante mencionar que estos trenes de carga mantienen valores de impacto ambiental cercanos a los de barcos transoceánicos y mucho menores a otros tipos de transporte. Generalmente, los trenes de carga son empleados para trasladar mercancías entre puertos marítimos y centros de consumo, como ciudades medias y grandes, así como metrópolis.

En todo caso, es esencial tener una perspectiva más amplia: el aumento del comercio electrónico significa que aumenta el transporte de mercancías, por lo que es crucial optimizar la logística y promover el uso de transportes con menores valores de impacto ambiental, así como reducir el consumo de productos adquiridos a través de internet que provengan de lugares muy alejados del territorio donde nos encontramos.



**Figura 2.2:** Huella de carbono, huella de agua y demanda de energía fósil de los principales medios de transporte.

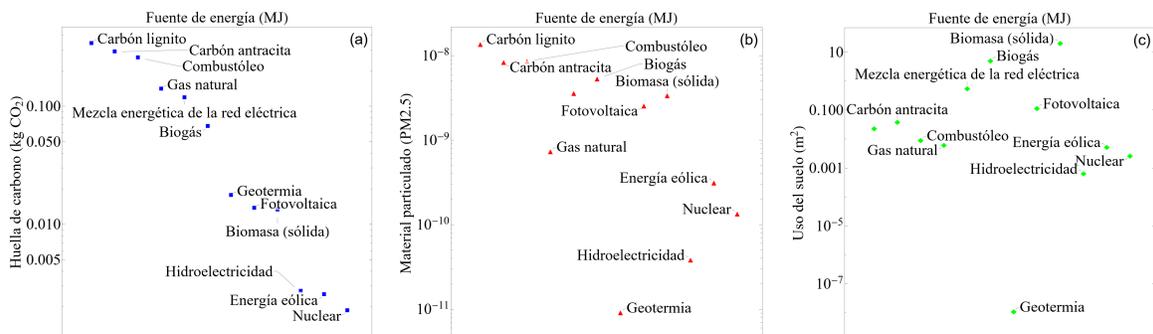
## 2.4.2 Fuentes de energía

La disponibilidad de energía es muy importante en la sociedad actual debido a que la comunicación depende mayoritariamente del uso de dispositivos electrónicos, desde grandes servidores para el almacenamiento y procesamiento de información hasta dispositivos móviles y, en ambos casos, se requieren altas cantidades de energía eléctrica para satisfacer la demanda. Recientemente, las criptomonedas como Bitcoin o Ethereum han tomado relevancia en la economía mundial y han sido criticadas debido al excesivo uso de energía para su creación.

Según datos de la Agencia Internacional de Energía [33], casi el 80% de la energía mundial proviene de carbón, petróleo y gas natural, siendo estos combustibles fósiles los principales responsables de las emisiones de gases de efecto invernadero. Se espera que para el 2030 se extienda el uso de las fuentes renovables de energía y su crecimiento abarque el 90% del total hacia este año; además, también se espera que el carbón disminuya por debajo del 20% del consumo total de energía a nivel mundial.

Por otra parte, el interés mundial por el desarrollo de nuevas tecnologías de generación de energía ha surgido en gran medida por el agotamiento de fuentes de energía fósil como el petróleo, cuya extracción en los últimos años ha sido más costosa y cuyas reservas cada vez se ven más disminuidas. En este sentido, los paneles solares y los aerogeneradores han sido propuestos como posibles sustitutos de los combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica; sin embargo, constantemente se compara su impacto sobre el medio ambiente respecto a las fuentes actuales con la finalidad de mejorar la tecnología para que sea viable en el mediano y largo plazo.

En esta sección se analizan las huellas de carbono (Figura 2.3a), las emisiones de partículas (Figura 2.3b) y uso de suelo requerido por MJ (Figura 2.3c) para distintos tipos de fuentes de energía.



**Figura 2.3:** Huella de carbono, emisiones de partículas y uso de suelo de las principales fuentes de energía.

### 2.4.3 Metales

En esta sección se presentan las huellas ecológicas de la producción de materiales metálicos. La Figura 2.4a muestra la huella de carbono correspondiente.

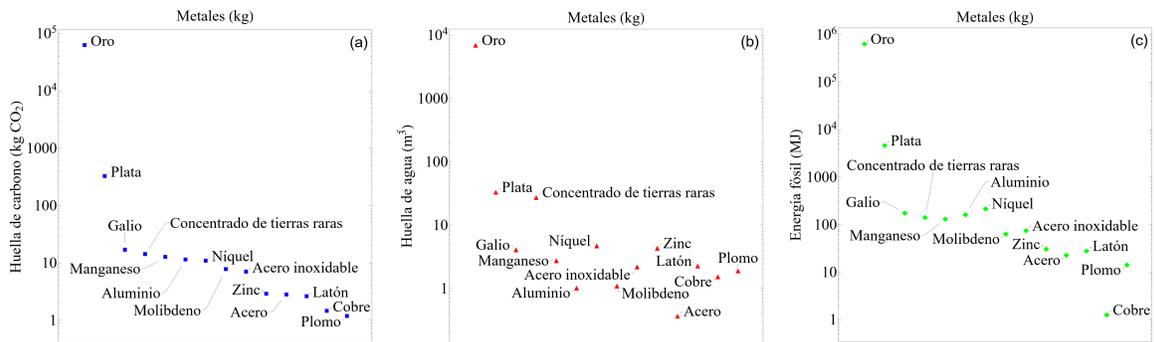
En primer lugar, está el oro con la mayor huella de carbono muy por arriba de la plata, dos órdenes de magnitud mayor. Le siguen materiales de las tierras raras, estos materiales son los que han cobrado relevancia debido al uso en dispositivos móviles. Después tenemos los materiales de la construcción. El aluminio destaca por tener la huella de carbono más alta relativa a los materiales de la construcción, le sigue el acero inoxidable, el molibdeno y el zinc. Estos últimos se usan generalmente para aleaciones de acero que aumentan la resistencia del material. En el menor rango de huella de carbono se encuentran el acero de bajo contenido de carbono, el cobre y el plomo.

En la Figura 2.4b se muestra la huella de agua de los materiales metálicos. Se observa que el oro es el material con el mayor consumo de agua durante toda su producción, dos órdenes de magnitud superior a cualquier otro metal; esto probablemente se relacione con la cantidad de agua requerida para purificar los lodos de extracción de este material precioso y su uso intensivo en las industrias de electrónica de consumo y de joyería, en otras palabras, por la cantidad y frecuencia en que es extraído de la Tierra. Como parte de los resultados se observa que, aunque están a varios órdenes de magnitud separados del oro, la plata y los concentrados de tierras raras requieren alrededor de diez veces más agua que otros metales utilizados en la industria metalúrgica y de semiconductores, como el níquel, zinc, acero inoxidable, plomo o aluminio, por ejemplo.

Las tierras raras se han convertido en materias primas de alto valor económico por su reciente aplicación en semiconductores para dispositivos electrónicos (por sus propiedades eléctricas y magnéticas) y en las nuevas fuentes de energía renovable, como los paneles solares; aquí se debe mencionar que su impacto ambiental está incrementando por el aumento en el consumo de estos materiales, de tal forma que como ya se

analizó en [34] a través del análisis de ciclo de vida, la producción de paneles solares con tierras raras quizá no sea la opción más viable para una transición hacia fuentes de energía menos contaminantes. Finalmente, vale la pena comentar que, aunque el consumo de agua de algunos materiales como el acero, aluminio y cobre no es muy alto comparado con otros metales preciosos, el uso intensivo de estos metales en la industria de construcción y metalúrgica podría tener consecuencias negativas sobre el ambiente dada su producción total anual, que está constantemente en crecimiento.

En la Figura 2.4c se observa la energía proveniente de combustibles fósiles que requieren los materiales metálicos para su transformación en productos útiles para la sociedad actual. Al igual que en emisiones de GEI y consumo de agua, el oro nuevamente es el metal que requiere la mayor cantidad de energía, dos órdenes de magnitud por encima de la plata y hasta cuatro órdenes para otros metales como aluminio, níquel, galio e inclusive, concentrados de tierras raras. Se encontró también que el cobre es el material con menor energía requerida para su fabricación, probablemente relacionado con el hecho de que, para su extracción, solo se requiere minería en superficie (a cielo abierto) o en subsuelo poco profundo y se utilizan procesos como lixiviación y electrolisis (procesos hidrometalúrgicos), que consumen poca energía comparada con otros procesos pirometalúrgicos. Para finalizar, se debe analizar también el consumo total anual de otros metales como el acero, el zinc y el aluminio, que, aunque de manera particular no se observa gran contribución en el consumo energético, puede ser de especial atención al considerar la extracción total de los mismos. Otros metales como el molibdeno y el manganeso deben estarse monitoreando continuamente, debido al alza en la comercialización de baterías en nuevas tecnologías como automóviles eléctricos o fuentes intermitentes de generación de energía eléctrica.



**Figura 2.4:** Huella de carbono, huella de agua y demanda de energía fósil de los principales materiales metálicos.

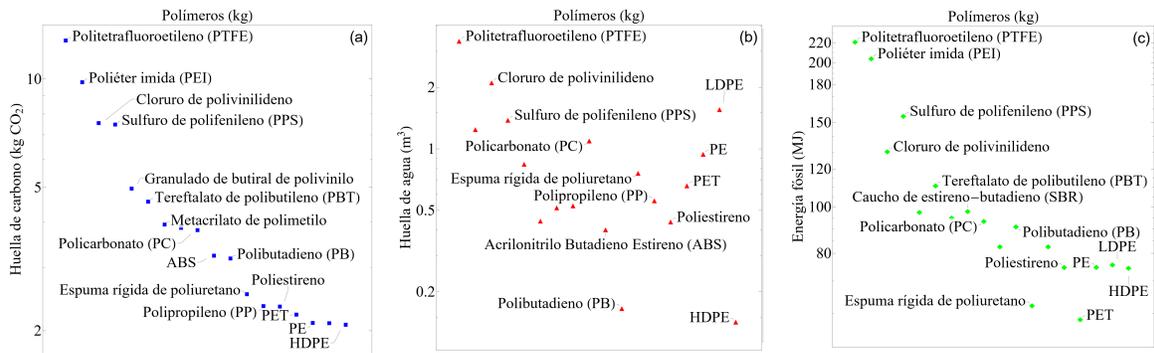
## 2.4.4 Polímeros

En la Figura 2.5, se muestran los resultados de la huella de carbono (Figura 2.5a), huella de agua (Figura 2.5b) y energía fósil (Figura 2.5c) requerida para distintos polímeros, respectivamente; a diferencia de los metales, estos materiales tienen valores de impacto

ambiental cercanos y que no varían más allá de un orden de magnitud. En los tres casos, el politetrafluoroetileno o mejor conocido como teflón (una familia de polímeros) tiene los mayores valores debido a la complejidad de su fabricación; este material es aplicado como recubrimiento en la industria aeroespacial y es un dieléctrico muy común en la industria de la electrónica de consumo. En la huella de carbono, le sigue el poliéter imida, un termoplástico amorfo empleado en materiales compuestos como resina; este material tiene valores similares al policarbonato y el polietileno respecto al consumo de agua, pero su consumo energético derivado de combustibles fósiles sigue siendo tan alto como el teflón.

En los resultados se observa también que el tereftalato de polietileno (PET) junto con el polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE, respectivamente) tienen los menores impactos por kg de material en emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente. Lo anterior probablemente esté relacionado con el hecho de que estos polímeros son los más consumidos a nivel mundial [35] y su uso se extiende a productos de consumo diario, como botellas y recipientes para alimentos, por lo que su producción a nivel industrial está por demás estandarizada y consolidada en el uso eficiente de energía y recursos materiales. Es también relevante señalar que su consumo de agua varía entre 0.1 m<sup>3</sup> y 1.5 m<sup>3</sup> aproximadamente, siendo el LDPE el de mayor valor, relacionado con su procesamiento como polímero olefínico antes de la extrusión y conformado del producto final. Finalmente, en términos de energía fósil, el PET, LDPE y HDPE tienen los menores consumos energéticos en conjunto con el poliestireno y el poliuretano rígido. De igual manera que como se comentó en el caso de materiales metálicos, también es primordial señalar que estos valores no sean los únicos a considerar al momento de elegir materiales para aplicaciones con menor impacto ambiental, sino también considerar la frecuencia y cantidad de consumo de los productos en que será aplicado, promoviendo extender su vida útil durante la etapa de uso y la facilitación de su reciclaje.

Uno de los materiales que se pueden considerar para su sustitución puede ser el caucho de estireno-butadieno (SBR) que tiene un valor de alrededor de 100 MJ requeridos por kg de material producido; es un polímero que se utiliza principalmente en calzado, llantas para automóviles y correas de transmisión. En el sector calzado puede haber oportunidades para que sea sustituido por otros materiales con menores impactos ambientales globales, de modo que se reduzca su consumo y se enfoque en aplicaciones en los que sea estrictamente necesario por motivos de seguridad para la salud humana, como en el caso de las llantas de automóviles.



**Figura 2.5:** Huella de carbono, huella de agua y demanda de energía fósil de los principales materiales poliméricos.

### 2.4.5 Cerámicos e híbridos

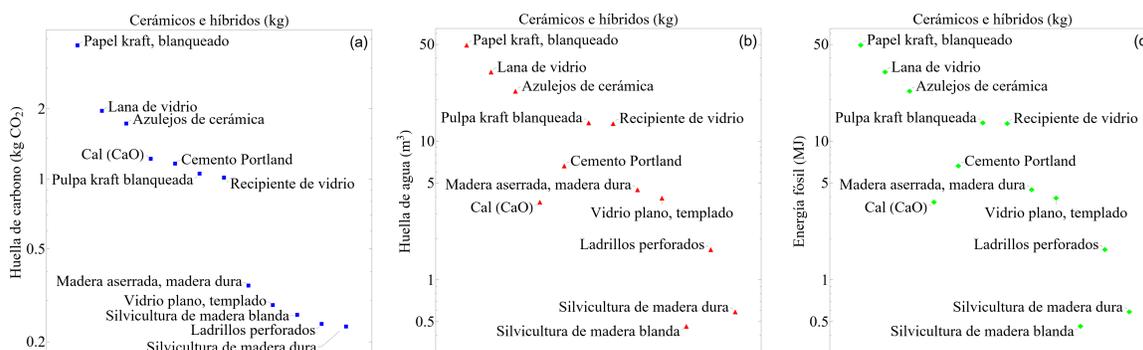
En la Figura 2.6a se presentan los valores de la huella de carbono de distintos materiales cerámicos e híbridos. Se observa que el material con un mayor impacto en esta categoría es el papel Kraft, por encima de la fibra y contenedores a base de vidrio. Otro resultado de la gráfica es que las maderas naturales blandas y duras están entre los materiales híbridos con menores emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente, probablemente relacionado con la facilidad de la maquinaria empleada para su procesamiento. Es relevante también mencionar que el vidrio plano, utilizado sobre todo para ventanas residenciales y comerciales, también tiene valores bajos de emisiones, comparado con los demás cerámicos.

En la Figura 2.6b se presenta la huella de agua de los mismos materiales cerámicos e híbridos. En esta se muestra que el blanqueamiento del papel Kraft aumenta su consumo de agua, comparado con aquel que no requiere de este procesamiento. El material cerámico con menor consumo de agua es la cal viva (óxido de calcio) debido a que su procesamiento tan solo involucra la calcinación de la piedra caliza. Las maderas naturales blandas y duras consumen en promedio 0.1 m<sup>3</sup>, 10 veces menos de la que requiere el vidrio procesado para su aplicación en envases.

Finalmente, en la Figura 2.6c se muestra la energía embebida de cada uno de estos materiales. Se observa que aquellos que requieren menos energía son las maderas naturales blandas y duras, debido a que son considerados materiales naturales. En tanto que, el papel Kraft sometido a un tratamiento de blanqueamiento presenta los valores de impacto más altos.

### 2.4.6 Selección eco-informada de materiales

Cada tipo de material tiene sus ventajas y limitaciones, de las que los ingenieros en materiales deben ser plenamente conocedores. La selección racional de materiales para cumplir con los objetivos ambientales comienza con la identificación de la fase de la vida



**Figura 2.6:** Huella de carbono, huella de agua y demanda de energía fósil de los principales materiales cerámicos e híbridos.

del producto que causa mayor preocupación: producción, fabricación, uso o eliminación. Según las recomendaciones de [36]:

- Si la producción de material es la fase dominante, entonces el camino lógico a seguir es elegir materiales con baja energía incorporada y minimizar la cantidad que se utiliza.
- Si la fabricación es una fase importante de la vida que utiliza energía, la reducción de las energías de procesamiento se convierte en el objetivo principal.
- Si el transporte hace una gran contribución, entonces buscar un modo de transporte más eficiente o reducir la distancia de transporte se convierte en la primera prioridad.
- Cuando domina la fase de uso, la estrategia es la de minimizar la masa o el consumo de energía.
- En su fin de vida, los materiales pueden reprocesarse en materias primas secundarias o quemarse (incinerarse) para recuperar su contenido energético. Por eso se recomienda diseñar productos fácilmente reciclables.

El diseño para el medio ambiente se interpreta generalmente como el esfuerzo por ajustar nuestros métodos de diseño actuales para corregir la degradación ambiental conocida y medible. Contar con la información del desempeño ambiental de los materiales en un factor clave.

## 2.5 Comentarios finales

Encontrar formas de utilizar los materiales de manera más eficiente es un requisito indispensable para un futuro sostenible. Por lo anterior, el análisis de ciclo de vida es

una herramienta muy útil para determinar, bajo un contexto específico, los productos que puedan ser más sostenibles, generando el menor daño sobre el planeta.

En este capítulo se compararon distintos materiales con otros pertenecientes a su misma clasificación, lo que permite entender el grado de impacto que pueden llegar a tener a escalas globales, especialmente cuando son de producción masiva.

Así, podríamos definir a un material como más sostenible cuando su aprovechamiento es el óptimo en términos ambientales, sociales y económicos respecto a otros materiales capaces de cumplir con la misma función en el producto que componen y dichos productos deberán ser aquellos que, comparados con otros que cumplan la misma función, tengan menores impactos ambientales y promuevan y mejoren la calidad de vida de las personas en el contexto en el que se aprovechan.

## Bibliografía

- [1] J. B. Guinee, ed., *Handbook on life cycle assessment: operational guide to the ISO standards*. Eco-efficiency in industry and science, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [2] M. A. Curran, ed., *Life cycle assessment handbook: a guide for environmentally sustainable products*. New Jersey: Wiley/Scrivener, 2012.
- [3] “ISO 14040:2006. Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework”, standard, International Organization for Standardization, Geneva, 2006.
- [4] M. F. Ashby, *Materials and the environment: eco-informed material choice*. Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2nd ed., 2013.
- [5] C. Vezzoli y E. Manzini, *Design for environmental sustainability*. London: Springer, 2008.
- [6] K. Saur, J. A. Fava y S. Spatari, “Life cycle engineering case study: Automobile fender designs”, *Environmental Progress*, vol. 19, no. 2, pp. 72–82, 2000.
- [7] C. M. L. Ugaya y A. C. S. Walter, “Life cycle inventory analysis - A case study of steel used in Brazilian automobiles”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 9, pp. 365–370, November 2004.
- [8] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hischier, T. Nemecek, G. Rebitzer y M. Spielmann, “The ecoinvent Database: Overview and Methodological Framework”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 10, pp. 3–9, January 2005.
- [9] H. J. Althaus y M. Classen, “Life Cycle Inventories of Metals and Methodological Aspects of Inventorying Material Resources in ecoinvent”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 10, pp. 43–49, January 2005.
- [10] R. B. Tan y H. H. Khoo, “An LCA study of a primary aluminum supply chain”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 13, pp. 607–618, May 2005.

- [11] R. U. Ayres, L. Ayres y I. Rade, *The life cycle of copper, its co-products and byproducts*. Boston: Kluwer Academic, 2003.
- [12] T. Norgate, S. Jahanshahi y W. Rankin, “Assessing the environmental impact of metal production processes”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 15, pp. 838–848, January 2007.
- [13] J. Van Caneghem, C. Block, P. Cramm, R. Mortier y C. Vandecasteele, “Improving eco-efficiency in the steel industry: The ArcelorMittal Gent case”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, pp. 807–814, May 2010.
- [14] J. C. Rojas-Cardenas, A. Hasanbeigi, C. Sheinbaum-Pardo y L. Price, “Energy efficiency in the mexican iron and steel industry from an international perspective”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 158, pp. 335–348, 2017.
- [15] A. Jonsson, T. Bjorklund y A. M. Tillman, “LCA of concrete and steel building frames”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 3, pp. 216–224, July 1998.
- [16] D. J. M. Flower y J. G. Sanjayan, “Green house gas emissions due to concrete manufacture”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 12, pp. 282–288, July 2007.
- [17] E. Peris Mora, “Life cycle, sustainability and the transcendent quality of building materials”, *Building and Environment*, vol. 42, pp. 1329–1334, March 2007.
- [18] P. Rousseaux, E. Labouze, Y. J. Suh, I. Blanc, V. Gaveglia y A. Navarro, “An overall assessment of Life Cycle Inventory quality: Application to the production of polyethylene bottles”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 6, p. 299, September 2001.
- [19] F. Ackerman, P. Ligon, L. Segall y B. Zuckerman, “Lifecycle analysis and legislation for Packaging Materials in Mexico”, *United Nations International Development Organization Project number SF/MEX/94/00 I*, no. 94, p. 18, 1994.
- [20] A. Dormer, D. P. Finn, P. Ward y J. Cullen, “Carbon footprint analysis in plastics manufacturing”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 51, pp. 133–141, July 2013.
- [21] M. R. Yates y C. Y. Barlow, “Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 78, pp. 54–66, September 2013.
- [22] Y. S. Song, J. R. Youn y T. G. Gutowski, “Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 1257–1265, August 2009.
- [23] T. Corbière-Nicollier, B. Gfeller Laban, L. Lundquist, Y. Leterrier, J. A. E. Månson y O. Jolliet, “Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 33, pp. 267–287, November 2001.
- [24] T. Ibn-Mohammed, S. C. L. Koh, I. M. Reaney, A. Acquaye, D. Wang, S. Taylor y A. Genovese, “Integrated hybrid life cycle assessment and supply chain environ-

- mental profile evaluations of lead-based (lead zirconate titanate) versus lead-free (potassium sodium niobate) piezoelectric ceramics”, *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 11, pp. 3495–3520, 2016.
- [25] J.-A. Alberola-Borràs, J. A. Baker, F. De Rossi, R. Vidal, D. Beynon, K. E. Hooper, T. M. Watson e I. Mora-Seró, “Perovskite Photovoltaic Modules: Life Cycle Assessment of Pre-industrial Production Process”, *iScience*, vol. 9, pp. 542–551, November 2018.
- [26] I. Celik, Z. Song, A. J. Cimaroli, Y. Yan, M. J. Heben y D. Apul, “Life Cycle Assessment (LCA) of perovskite PV cells projected from lab to fab”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 156, pp. 157–169, November 2016.
- [27] M. Cossutta, V. Vretenar, T. A. Centeno, P. Kotrusz, J. McKechnie y S. J. Pickering, “A comparative life cycle assessment of graphene and activated carbon in a supercapacitor application”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 242, p. 118468, January 2020.
- [28] R. Arvidsson, D. Kushnir, B. A. Sandén y S. Molander, “Prospective Life Cycle Assessment of Graphene Production by Ultrasonication and Chemical Reduction”, *Environmental Science & Technology*, vol. 48, no. 8, pp. 4529–4536, 2014.
- [29] M. A. Curran, *Goal and scope definition in life cycle assessment*. New York: Springer Berlin, 2016.
- [30] A. Ciroth y R. Arvidsson, eds., *Life Cycle Inventory Analysis: Methods and Data*. LCA Compendium – The Complete World of Life Cycle Assessment, Cham: Springer International Publishing, 2021.
- [31] M. Z. Hauschild y M. A. Huijbregts, eds., *Life Cycle Impact Assessment*. LCA Compendium – The Complete World of Life Cycle Assessment, Dordrecht: Springer Netherlands, 2015.
- [32] M. Z. Hauschild, S. I. Olsen y R. K. Rosenbaum, eds., *Life Cycle Assessment: Theory and Practice*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [33] L. Cozzi y T. Gould, “World energy outlook 2015”, *International Energy Agency*, 2015.
- [34] L. Smith, T. Ibn-Mohammed, L. Koh y I. M. Reaney, “Life cycle assessment of functional materials and devices: Opportunities, challenges, and current and future trends”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 12, pp. 7037–7064, 2019.
- [35] F. Aeschelmann y M. Carus, “Biobased building blocks and polymers in the world: capacities, production, and applications—status quo and trends towards 2020”, *Industrial Biotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 154–159, 2015.
- [36] M. F. Ashby, *Materials selection in mechanical design*. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, 4th ed., 2011.

# Capítulo 3

## Redes de nanoalambres: desde las propiedades básicas a las aplicaciones

Joaquín de la Torre Medina

*Instituto de Investigaciones en Materiales - Unidad Morelia*

*Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia, México*

### 3.1 Resumen

Las propiedades físico-químicas dependientes del tamaño, la microestructura y de la geometría cilíndrica particular de los nanoalambres y nanotubos los hacen materiales interesantes para aplicaciones tecnológicas como dispositivos nano-electrónicos, sensores químicos-resistivos, sistemas para el almacenamiento de energía eléctrica y para la absorción de señales de alta frecuencia. Particularmente, las redes de nanoalambres ferromagnéticos con anisotropía controlada y propiedades espintrónicas, juegan un papel preponderante en el desarrollo de aplicaciones para el almacenamiento de información de ultra-alta densidad y en el procesamiento de operaciones lógicas. En este trabajo se presenta una recapitulación de las propiedades básicas de los materiales ferromagnéticos y su relación con sistemas de mayor complejidad como los nanocompuestos de redes de nanoalambres y nanotubos embebidos en matrices nanoporosas y hechos de distintos materiales, estructuras cristalinas y morfologías. Se presenta el uso de la electrodeposición como una de las técnicas más importantes y versátiles del enfoque *bottom-up* que permite sintetizar una gran variedad de redes nanoestructuradas con la posibilidad de inducir cambios en su composición y sus propiedades magnéticas y de magneto-transporte eléctrico. Se abordan además efectos de gran importancia aprovechados actualmente en aplicaciones espintrónicas, tales como las magnetorresistencias gigante (GMR), anisotrópica (AMR) y túnel (TMR). Finalmente, se presenta una recapitulación de algunas de las aplicaciones más importantes de las redes de nanoalambres en el área de las hiper-frecuencias, como el circulador micro-ondas y los filtros de banda periódica prohibida.

## 3.2 Introducción

Entre los diferentes materiales nanoestructurados, los nanoalambres son estructuras de gran importancia en las nanociencias y la nanotecnología. Debido a su elevada razón de aspecto y sus propiedades interesantes que aparecen en la nanoescala a diámetros muy reducidos, los nanoalambres son interesantes para diversas aplicaciones como dispositivos nano-electrónicos, supercapacitores, sensores químico-resistivos, medios de almacenamiento de información de alta densidad, dispositivos micro-ondas y en aplicaciones espintrónicas [1]. Se espera además que las redes de nanoalambres ferromagnéticos jueguen un papel importante en el desarrollo de dispositivos multifuncionales de próxima generación como superestructuras 3D con anisotropía controlada y propiedades de absorción de microondas, así como para el almacenamiento y operación lógica de la información transportada y procesada por paredes de dominio, fluyendo a lo largo de ellos [2]. La síntesis de redes de nanoalambres mediante el uso de membranas nanoporosas se enmarca en el llamado enfoque *bottom-up* o "de abajo hacia arriba". Esta metodología es de especial interés dado que es de bajo costo, confiable y muy versátil, dado que permite la fabricación de redes de nanoalambres en superficies muy grandes y a altas densidades en el rango de  $10^5$  a  $10^{11}$  nanoalambres por  $\text{cm}^2$ . Entre la amplia variedad de redes de nanoalambres que pueden ser sintetizadas, se cuenta con aquellas en las que es posible modificar su relación de aspecto, microestructura, composición, densidad y su morfología. Específicamente, mediante la elección adecuada del tipo de membrana nanoporosa, es posible sintetizar redes de nanoalambres verticales y paralelos entre sí o cruzados con interconexiones entre sí, de manera que es posible diseñar redes bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) con densidades y diámetros muy específicos [3].

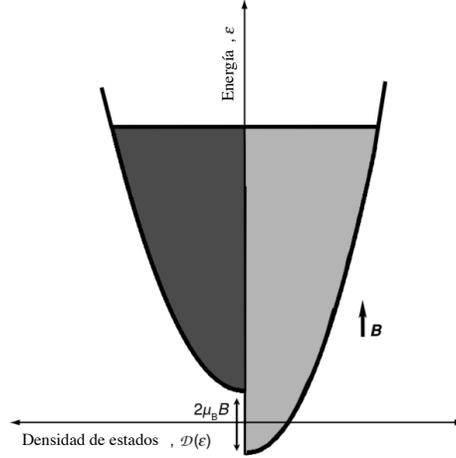
En este último caso, el estudio de las propiedades magnéticas y de magneto-transporte eléctrico en nanoobjetos 3D hechos como formas curvas y arquitecturas complejas se ha convertido en el centro de una intensa actividad de investigación. Por ejemplo, entre las aplicaciones de dispositivos que actualmente están tomando ventaja se encuentran las memorias de pistas de dominios magnéticos, la magneto-electrónica moldeable, las válvulas de espín extensibles, los sensores de magnetorresistencia flexible y las aplicaciones biomédicas basadas en sistemas microfluidicos. Por otro lado, un tipo interesante de nanomateriales tridimensionales complejos que se están estudiando recientemente son los nanoalambres cruzados (CNW, por sus siglas en inglés) debido a su uso potencial como sensores magnéticos 3D y en dispositivos robustos de microondas autosoportados. Por lo tanto, comprender la influencia de las características morfológicas de las nanoarquitecturas 3D en sus propiedades magnéticas y de magneto-transporte es de suma importancia para el desarrollo de aplicaciones de dispositivos con respuestas de ajuste fino [4].

En este trabajo se hace una revisión desde las propiedades básicas de los materiales ferromagnéticos en general y su relación con el caso especial de los nanoalambres y nanotubos ferromagnéticos. Entre las propiedades ferromagnéticas más importantes se discutirán efectos de anisotropía magnética, tales como las contribuciones magnetostática y magnetocristalina, así como efectos de interacción dipolar entre nanoalambres.

Se abordarán los casos especiales de las propiedades ferromagnéticas de redes de nanoalambres de cobalto (Co) dependientes de su microestructura cristalina y de las redes de nanoalambres multicapas con capas ferromagnética y no-magnéticas alternadas (FM/NM). Subsecuentemente, se presentará la electrodeposición como técnica de bajo costo y versátil para la síntesis de una amplia gama de redes de nanoalambres, desde redes 2D y de nanoalambres paralelos y redes 3D de nanoalambres interconectados de distintas aleaciones y composiciones, así como con distintas estructuraciones tipo multicapas y nanotubos. Se discutirán también algunas de las aplicaciones más importantes de las redes de nanoalambres en el área de las hiper-frecuencias como lo son el circulador micro-ondas y los filtros de banda periódica prohibida. Finalmente, se presentarán resultados de propiedades de magneto-transporte eléctrico en redes de nanoalambres paralelos e interconectados, en donde se hará una breve revisión de los efectos de magnetorresistencia gigante (GMR), anisotrópica (AMR) y túnel (TMR).

### 3.3 Propiedades magnéticas de los nanoalambres

Las partículas magnéticas se han estado utilizando en campos tan diversos como la electrónica, el almacenamiento de información de alta densidad, la medicina y la biología, entre otros. La capacidad de controlar su forma, tamaño, microestructura, composición y la química de su superficie es fundamental para obtener las propiedades magnéticas deseadas, convenientes para aplicaciones novedosas. A diferencia de las partículas esféricas, los nanoalambres exhiben grados de libertad adicionales que están asociados con su anisotropía de forma y su capacidad para modificar propiedades físicas y estructurales a lo largo de su longitud. Los nanoalambres ferromagnéticos exhiben propiedades magnéticas únicas muy diferentes de las de las películas delgadas y las nanopartículas esféricas. Adicionalmente, los nanoalambres multicapas hechos de segmentos alternados de materiales ferromagnéticos (FM) y no-magnéticos (NM) a lo largo de su eje presentan propiedades relacionadas con el acoplamiento magnético entre capas dependiente de su separación, su forma y tipo de material FM del que estén hechas [1, 5]. Las propiedades magnéticas de los nanoalambres hechos de un solo material y multicapas, tales como los campos de anisotropía, coercitivo y de saturación, las magnetizaciones en saturación, remanente y la temperatura de Curie, pueden ser controladas mediante la modificación de su diámetro, su composición y la separación entre ellos en un nanocompuesto [6]. En esta sección se discutirán importantes fenómenos físicos asociados con el ferromagnetismo como la anisotropía magnética, los efectos magnetoelásticos e interacciones magnéticas entre nanoalambres y capas magnéticas en nanoalambres segmentados.



**Figura 3.1:** Corrimiento de espín las densidades de estado  $\uparrow$  y  $\downarrow$  en un campo magnético. El momento magnético neto resulta de la transferencia de electrones en el nivel de Fermi de la banda  $\downarrow$  a la  $\uparrow$ . Figura adaptada de [7].

### 3.3.1 Ferromagnetismo en metales de transición $3d$

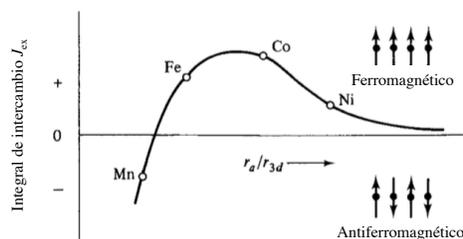
La discusión del ferromagnetismo en metales de transición comienza con el paramagnetismo de bandas [7]. Los electrones deslocalizados obedecen a la estadística de Fermi-Dirac y, por lo tanto, solo una pequeña fracción de los electrones con energía cerca de la energía de Fermi ( $\varepsilon_F$ ) son capaces de responder a un cambio en el campo magnético o la temperatura. En el modelo tridimensional de electrones libres, la densidad de los estados  $\mathcal{D}(\varepsilon)$  varía como  $\sqrt{\varepsilon}$  y las bandas  $\uparrow$  y  $\downarrow$  tienen un desplazamiento de campo magnético de  $\mp\mu_0 H \mu_B$  (ver Figura 3.1), donde  $H$  es el campo magnético aplicado y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr. Como resultado, la susceptibilidad de Pauli ( $\chi_P$ ) se puede escribir como

$$\chi_P = \mu_0 \mu_B^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F), \quad (3.1)$$

donde  $\mathcal{D}(\varepsilon_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi para ambos espines, que es el doble de la densidad de estados para un espín  $\mathcal{D}_{\uparrow,\downarrow}(\varepsilon_F)$ . Cuando la densidad de estados es lo suficientemente alta, la energía es suficiente para que las bandas se dividan y el metal se vuelve espontáneamente ferromagnético. Esto ocurre cuando la susceptibilidad diverge de manera espontánea, lo cual se puede describir mediante el criterio Stoner:

$$\mathcal{I} \mathcal{N}_{\uparrow,\downarrow}(\varepsilon_F) > 1, \quad (3.2)$$

donde  $\mathcal{I}$  es el parámetro de intercambio de Stoner, que es aproximadamente 1 eV para ferroimanes  $3d$  y  $\mathcal{N}_{\uparrow,\downarrow}(\varepsilon_F) = \mathcal{D}(\varepsilon)/2n$  es la densidad de estados por átomo para cada estado de espín [7]. Los metales de transición  $3d$ , Fe, Co y Ni son los únicos elementos que satisfacen el criterio de Stoner dado que tienen un pico en la densidad de los estados  $\mathcal{N}(\varepsilon)$  cerca de  $\varepsilon_F$  y bandas estrechas que son comparables con su parámetro de intercambio. Esto es necesario para poder observar un corrimiento espontáneo de las bandas. En particular, el Co y el Ni se consideran ferroimanes fuertes porque el

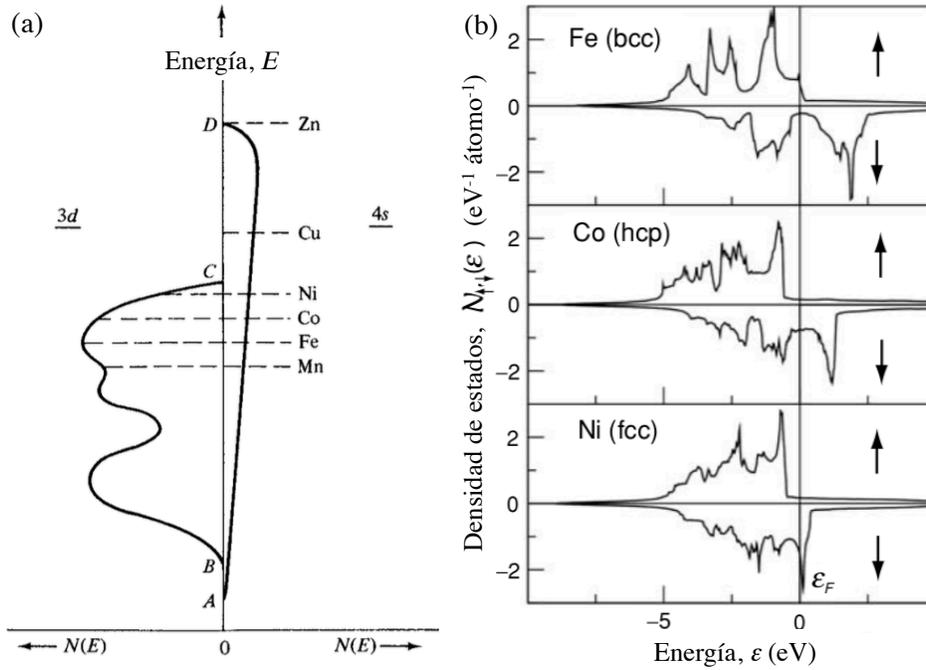


**Figura 3.2:** Diagrama esquemático de la curva de Bethe – Slater. Figura adaptada de [8].

corrimiento de la banda es lo suficientemente fuerte como para desplazar la subbanda  $3d \uparrow$  completamente por debajo de  $\varepsilon_F$ , mientras que la banda  $3d \downarrow$  solo está parcialmente llena.

Por otra parte, la teoría de Weiss, en la que se explica el ferromagnetismo y la temperatura de Curie en términos de la idea del *campo molecular* interno proporcional a la magnetización, es aplicable tanto a electrones localizados como deslocalizados. Realmente no existe tal campo magnético, pero es una forma útil de aproximar el efecto de la interacción interatómica de Coulomb en la mecánica cuántica, que Heisenberg describió mediante el Hamiltoniano  $H = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ , donde  $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  son operadores que describen los espines localizados en dos átomos adyacentes. Cuando la integral de intercambio  $J > 0$ , la energía es mínima y la interacción de intercambio conduce a un orden ferromagnético en tres dimensiones. El conocimiento de que las fuerzas de intercambio son responsables del ferromagnetismo ha llevado a muchas conclusiones de gran valor. Por ejemplo, nos permite racionalizar la aparición de ferromagnetismo en algunos metales y no en otros. La curva de la Figura 3.2, generalmente llamada curva de Bethe-Slater, muestra la variación postulada de la integral de intercambio con la relación  $r_a/r_{3d}$ , donde  $r_a$  es el radio de un átomo y  $r_{3d}$  el radio de su capa  $3d$  de electrones [8]. Es la alineación de espín de algunos de los electrones  $3d$  la causa inmediata del ferromagnetismo en Fe, Co y Ni. El diámetro del átomo es  $2r_a$ , la cual es también la distancia entre centros atómicos, ya que en un sólido se considera que los átomos están en contacto entre sí. Si dos átomos del mismo tipo se acercan cada vez más, pero sin ningún cambio en el radio  $r_{3d}$  de sus capas  $3d$ , la relación  $r_a/r_{3d}$  disminuirá. Cuando esta relación es grande,  $J_{\text{ex}} > 0$  y es pequeña a medida que la relación disminuye y los electrones  $3d$  se acercan más entre sí. La interacción de intercambio positivo, que favorece los espines paralelos, se vuelve más fuerte y luego disminuye a cero. Una disminución adicional en la distancia interatómica acerca a los electrones  $3d$  tanto que sus espines deben volverse antiparalelos ( $J_{\text{ex}} < 0$ ). Esta condición se llama antiferromagnetismo.

La teoría de bandas es una teoría amplia de la estructura electrónica de los sólidos. Lleva a conclusiones sobre una variedad de propiedades físicas, como por ejemplo cohesivas, elásticas, térmicas, eléctricas y magnéticas. Cuando los átomos se acercan para formar un sólido, las posiciones de los niveles de energía se modifican profundamente [8]. Supongamos que dos átomos de hierro se acercan desde una gran distancia. Cuando están bien separados, sus niveles  $1s$ , cada uno con dos electrones, tienen exactamente



**Figura 3.3:** (a) Diagrama esquemático de la densidad de estados en las bandas  $3d$  y  $4s$ . Figura adaptada de [8]. (b) Densidades de estados para algunos elementos en estado ferromagnético. Fe es un ferromagneto débil, Co y Ni son fuertes. Figura adaptada de [7].

la misma energía. Cuando se acercan tanto que sus nubes electrónicas comienzan a superponerse, el principio de exclusión de Pauli ahora se aplica a los dos átomos como una unidad y les impide tener un solo nivel  $1s$  que contenga cuatro electrones; en cambio, el nivel de  $1s$  debe dividirse en dos niveles con dos electrones en cada uno. De manera similar, cuando  $N$  átomos se unen para formar un sólido, cada nivel del átomo libre debe dividirse en  $N$  niveles, porque el principio de Pauli ahora se aplica a todo el grupo de  $N$  átomos. Sin embargo, la extensión de la división es diferente para diferentes niveles. En los elementos de transición, los electrones más externos son  $3d$  y  $4s$ ; estas nubes de electrones son las primeras en superponerse cuando los átomos se unen y los niveles correspondientes son los primeros en dividirse. Dado que las bandas  $3d$  y  $4s$  se superponen en energía es conveniente dibujar las curvas de densidad de estados correspondientes una al lado de la otra, como en se muestra la Figura 3.3 (a). Aquí la densidad de estados de los niveles  $3d$  aumenta hacia afuera a la izquierda y la de los niveles  $4s$  hacia afuera a la derecha. La densidad de los niveles  $3d$  es mucho mayor que la de los niveles  $4s$  porque hay cinco niveles  $3d$  por átomo, con una capacidad de 10 electrones, mientras que solo hay un nivel  $4s$ , con una capacidad de dos electrones.

Entre los elementos ferromagnéticos, el Fe es un material ferromagnético débil, pero el Co y el Ni son fuertes (a pesar de que sus momentos atómicos son menores que los del hierro). En cada caso hay aproximadamente 0.6 electrones en la parte inferior de una banda  $sp$  no dividida. Los niveles  $3d$  se encuentran por encima de la parte inferior de la banda  $4s$  gracias al término en la ecuación de Schrödinger para el átomo de multielec-

trones que se identifica con la energía cinética orbital. Los momentos de espín del Ni y Co son  $0.6 \mu_B$  y  $1.6 \mu_B$ , respectivamente, con  $\mu_B$  el magnetón de Bohr. El Co tiene un momento orbital residual de  $0.14 \mu_B$ . Pero el de los otros ferroimanes es más pequeño. El hierro tendría un momento de espín de  $2.6 \mu_B$  si fuera un ferromaimán fuerte. De hecho, su momento es de  $2.2 \mu_B$  [7]. En la Figura 3.3 (b) se muestran las densidades de estados divididas de espín calculadas para Fe, Co y Ni. El ferromagnetismo del Fe, Co y Ni se debe al desequilibrio de espín en la banda  $3d$ , considerando que los electrones  $4s$  no contribuyen. La densidad de niveles en la banda de  $4s$  es baja, lo que significa que los niveles en sí están muy espaciados. Dado que la banda  $3d$  puede contener cinco electrones con espín hacia arriba y cinco con espín hacia abajo, el desequilibrio máximo, es decir, la magnetización de saturación, se logra cuando una media banda está llena con cinco electrones. Supongamos que  $n$  es el número de electrones  $3d+4s$  por átomo y  $x$  el número de electrones  $3d$  por átomo. En la saturación, cinco electrones  $3d$  tienen espín hacia arriba y  $(n - x - 5)$  tienen espín hacia abajo. Por tanto, el momento magnético por átomo es  $\mu_H = [10 - (n - x)]\mu_B$ . Para el níquel,  $n = 10$  y el valor experimental de  $\mu_H = 0.60\mu_B$ , de modo que encontramos  $x = 0.60$  y por lo tanto

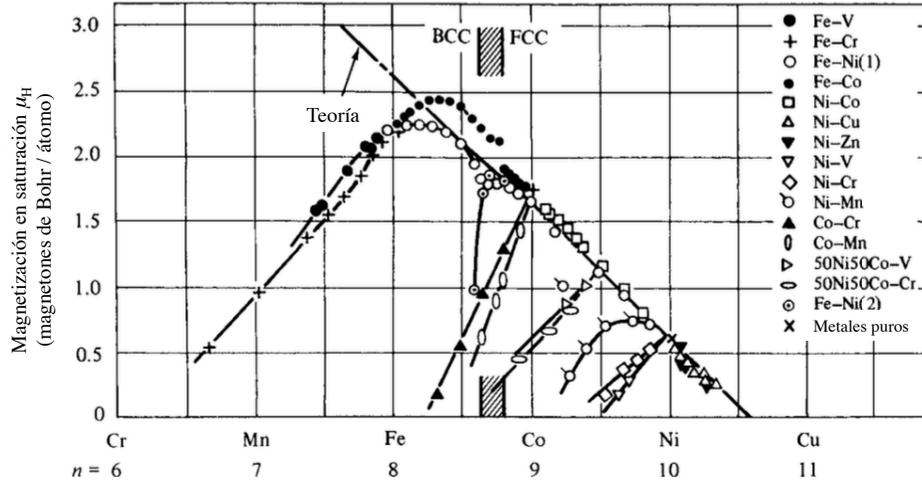
$$\mu_H = (10.6 - n)\mu_B \quad (3.3)$$

El rasgo característico de un ferroimán es su magnetización espontánea  $M_s$ , que se debe a la alineación de los momentos magnéticos ubicados en una red atómica. La magnetización tiende a alinearse a lo largo de direcciones fáciles determinadas por la estructura del cristal, la textura a escala atómica o la forma de la muestra. El calentamiento por encima de una temperatura crítica conocida como punto de Curie, que varía desde menos de 1 K para las sales magnéticamente diluidas hasta casi 1400 K para el cobalto, conduce a un colapso reversible de la magnetización espontánea. Modificaciones importantes de las propiedades electrónicas, térmicas, elásticas y ópticas están asociadas con el orden magnético.

### 3.3.2 Aleaciones ferromagnéticas

El ferromagnetismo se encuentra en las aleaciones binarias y ternarias de Fe, Co y Ni entre sí, en las aleaciones de Fe, Co y Ni con otros elementos, y en relativamente pocas aleaciones que no contienen ningún elemento ferromagnético. De acuerdo con la teoría de bandas, la magnetización en saturación de elementos cercanos al níquel debería depender solo del número  $n$  de electrones ( $3d + 4s$ ) por átomo de acuerdo con la ecuación (3.3). Mediante la aleación podemos hacer que  $n$  adopte valores no integrales y probar la teoría en los rangos de  $n$  en los que existen soluciones sólidas [8]. Los resultados se muestran en la Figura 3.4, generalmente llamada curva de Slater-Pauling.

Esta figura muestra la evolución del momento magnético medio por átomo en función del número medio de electrones de conducción. Como puede verse, el momento disminuye con el número de electrones para las aleaciones de NiCu y NiCo.



**Figura 3.4:** Curva de Slater-Pauling: dependencia de la magnetización de saturación de las aleaciones con respecto al número de electrones ( $3d + 4s$ ) por átomo. Figura adaptada de [8].

### 3.3.3 Anisotropía magnética

Se dice que un material magnético posee anisotropía magnética si su densidad de energía interna depende de la dirección de su magnetización espontánea con respecto a algún marco de referencia fijo. Esto es porque la isotropía en el espacio que poseen las interacciones de intercambio en cierto volumen  $\Delta V$ , es destruida por efectos tales que el vector de magnetización ( $\vec{m} = \vec{M}/M_s$ ) del material es alineado a lo largo de direcciones favorables que corresponden a mínimos de energía [9].

#### Anisotropía de forma

Cuando un material magnético es puesto bajo la acción de un campo magnético externo, son inducidas cargas magnéticas de volumen y de superficie creando así un campo desmagnetizante dentro del cuerpo del objeto debido a las interacciones dipolares de dichas cargas. El campo desmagnetizante que aparece debido a las cargas inducidas tiene dirección opuesta al campo aplicado y depende de la forma del objeto en cuestión. Por otra parte, de las ecuaciones de Maxwell, el potencial asociado a un cuerpo magnetizado uniformemente de tamaño finito que satisface la ecuación de Poisson con condiciones de frontera es

$$\Phi(\vec{r}) = \vec{M} \cdot \int_S \frac{\vec{n}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} ds'. \quad (3.4)$$

Entonces el potencial solo depende de la forma geométrica del cuerpo, es decir, de la distribución de carga superficial. Además, dado que el campo magnético está dado como el negativo del gradiente del potencial, entonces

$$\vec{H} = -\nabla \left( \vec{M} \cdot \int_S \frac{\vec{n}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} ds' \right). \quad (3.5)$$

De la ecuación (3.5) el campo desmagnetizante para un cuerpo de geometría cualquiera puede escribirse como

$$\vec{H}_D = - \overset{\leftrightarrow}{N} \vec{M}, \quad (3.6)$$

donde  $\overset{\leftrightarrow}{N}$  es el tensor desmagnetizante y está dado por

$$\overset{\leftrightarrow}{N} = \begin{pmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} \\ N_{21} & N_{22} & N_{23} \\ N_{31} & N_{32} & N_{33} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Por otra parte, la energía magnetostática está dada por

$$F_M = -\frac{1}{2} \vec{M} \cdot \int \vec{H} dv'. \quad (3.8)$$

De las ecuaciones (3.6 y 3.8) se tiene que la energía magnetostática es una función cuadrática de las componentes de la magnetización [10], además de que siempre es posible llevar el tensor desmagnetizante a una forma diagonal mediante una rotación de ejes [11], tal que en este sistema de unidades (CGS) su traza es igual a  $4\pi$ . De esta manera tenemos que la densidad de energía  $f_M = F_M/V$  en el nuevo sistema de coordenadas toma la forma

$$f_M = \frac{1}{2} (N_a M_x^2 + N_b M_y^2 + N_c M_z^2). \quad (3.9)$$

### Anisotropía de forma para un alambre de y una placa infinitos

Consideremos un alambre de forma cilíndrica magnetizado uniformemente y aislado, de longitud  $L$  y diámetro  $d$  tal que  $L \gg d$ . El eje fácil de magnetización en este caso se presenta a lo largo del eje del alambre, y suponiendo que este coincide con el eje  $z$  del sistema cartesiano en tres dimensiones, entonces de la ecuación (3.9) la densidad de energía está dada como

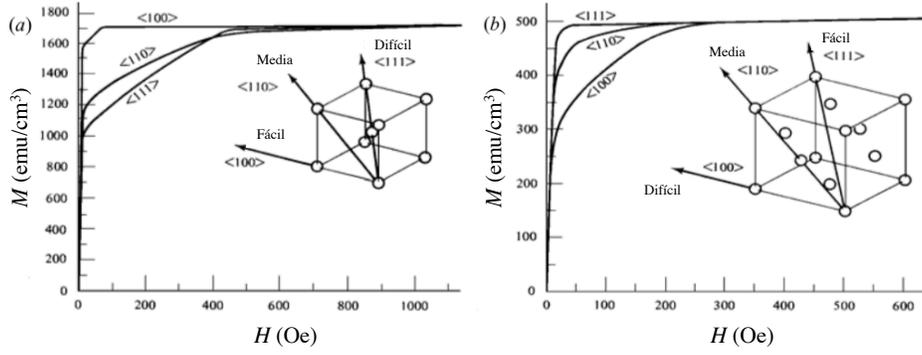
$$f_M = \frac{1}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2), \quad (3.10)$$

donde  $N_z = 0$  debido a que en la dirección del eje del alambre el campo desmagnetizante tiende a cero cuando  $L \gg d$ . Dado que el campo desmagnetizante en la dirección perpendicular al eje del alambre es isotrópico y la traza del tensor desmagnetizante es igual a  $4\pi$ , entonces  $N_x = N_y = 2\pi$ . De esta manera, tomando  $M_x$  y  $M_y$  en coordenadas esféricas, la densidad de energía (3.10) puede escribirse como

$$f_M = \pi M_s^2 \sin^2 \theta. \quad (3.11)$$

Por otra parte, la constante de anisotropía de forma correspondiente es  $K_F = \pi M_s^2$  y el campo de anisotropía para un alambre de longitud infinita está dado por

$$H_{\text{alambre}} = \frac{2K_F}{M_s} = 2\pi M_s. \quad (3.12)$$



**Figura 3.5:** Curvas de magnetización para cristales simples de (a) fierro y (b) el níquel, donde sus estructuras cristalográficas se dan para cada caso. Figura adaptada de [8].

De manera análoga, podemos encontrar el campo de anisotropía para una placa infinita bajo la suposición de que  $W \ll L$ , donde  $W$  y  $L$  son en este caso el espesor y cualquiera de los lados de la placa, respectivamente. Luego, el campo de anisotropía para una película infinita está dado como

$$H_{\text{película}} = -4\pi M_s. \quad (3.13)$$

### Anisotropía magnetocrystalina

La anisotropía magnetocrystalina se debe principalmente a la interacción o acoplamiento espín-órbita que resulta de la interacción entre el espín electrónico y los orbitales atómicos. Los orbitales atómicos de los momentos magnéticos están fijos fuertemente a la red, y su simetría está definida por la simetría de la red cristalográfica del material. Cuando se trata de reorientar el espín del electrón bajo la acción de un campo externo, el acoplamiento red-órbita se resiste a la rotación del eje del espín y esta resistencia depende de la simetría de los orbitales atómicos. La energía requerida para reorientar el eje del espín lejos del eje fácil, es la energía (del orden de  $10^2$  Oe) necesaria para vencer el acoplamiento espín-órbita. Esta energía es lo que llamamos energía de anisotropía magnetocrystalina. La magnitud de la anisotropía en un cristal en particular se mide por medio de la magnitud de las constantes de anisotropía  $K_1$ ,  $K_2$ , etc. Comúnmente, la energía de anisotropía es tratada con base en un modelo fenomenológico [8]. Para un cristal cúbico, la densidad de energía libre  $f(\vec{m})$  puede expresarse como una serie de los cosenos directores  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) del vector de magnetización  $\vec{m} = \vec{M}/M_s$ . Como solo las potencias pares son consistentes con la simetría y dado que el primer término cuadrático  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ , es una constante y las combinaciones lineales que resultan de esta constante, tenemos entonces que la energía libre puede escribirse como

$$f_A(\vec{m}) = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots, \quad (3.14)$$

donde  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2, \dots$  son constantes de un material en particular en unidades de erg/cm<sup>3</sup>. Debido a que las potencias mayores a dos son despreciables, entonces es común

truncar la serie hasta  $K_2$ , sin embargo, en algunos casos esta constante también puede no contribuir significativamente a la energía. Además, dado que la energía cambia cuando la magnetización rota de una dirección a otra, entonces la constante  $K_0$  generalmente es ignorado de la serie. Cuando este es el caso, en el que solo la contribución de  $K_1$  es importante tenemos la presencia de anisotropía uniaxial, y cuando  $K_1 > 0$  entonces  $\langle 100 \rangle$  es la dirección fácil o de mínima energía y  $\langle 111 \rangle$  es la dirección de máxima energía para  $\vec{m}$ . Pero cuando  $K_1 < 0$ , la dirección fácil es  $\langle 111 \rangle$  y la dirección difícil es  $\langle 100 \rangle$ . Los materiales que se caracterizan por poseer anisotropías de este tipo son el hierro y el níquel cuando  $K_1 > 0$  y  $K_1 < 0$  respectivamente. Al tener  $K_2 \neq 0$ , la dirección de mínima energía es determinada por ambos valores de  $K_1$  y  $K_2$ . Típicas curvas de magnetización para hierro y níquel se muestran junto con sus respectivos arreglos estructurales cristalinos en las Figuras 3.5(a) y 3.5(b), respectivamente.

Para las estructuras hexagonales compactas como las que se presentan en el cobalto, la dirección del eje fácil de magnetización es a lo largo del eje- $c$  y la dirección de máxima energía para la magnetización es perpendicular a este eje. De esta manera, el cobalto presenta anisotropía uniaxial y, por tanto, la energía es invariante con respecto a rotaciones alrededor del eje de anisotropía, es decir, solo depende de la orientación relativa de  $\vec{m}$  con respecto al eje fácil. Bajo estas condiciones la energía de anisotropía es una función par de la componente de magnetización  $m_z = \cos\theta$

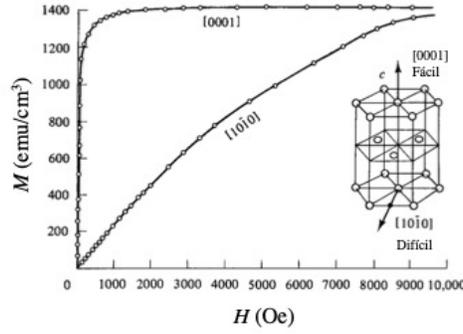
$$f_A(\vec{m}) = K'_0 + K'_1 \cos^2\theta + K'_2 \cos^4\theta + \dots \quad (3.15)$$

Generalmente, esta expansión es expresada en términos de  $\sin\theta$  sustituyendo  $\cos^2\theta$  por  $1 - \sin^2\theta$  en la ecuación (3.15). De esta manera tenemos que la energía de anisotropía magnetocristalina para un cristal hcp es como sigue

$$f_A(\vec{m}) = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots \quad (3.16)$$

De la misma manera que para los cristales cúbicos, la constante  $K_0$  puede ser ignorada de la serie, y si  $K_2$  es lo bastante despreciable entonces solo  $K_1$  es importante y la dirección de mínima energía se da a lo largo del eje de anisotropía cuando  $\theta = 0$  ó  $\theta = \pi$ , luego, la dirección difícil es perpendicular a esta. Al ser  $K_2$  significativa, el mínimo de energía se presenta a lo largo del eje fácil ( $\theta = 0, \pi$ ) y perpendicular a este cuando  $K_1 > 0$ ,  $K_2 > -K_1$  y cuando  $K_1 < 0$ ,  $K_2 < |K_1|/2$  respectivamente. Sin embargo, un mínimo estable existe (solo a altas temperaturas) para  $\theta = \sin^{-1}(-K_1/2K_2)^{1/2}$  cuando  $K_1 < 0$  y  $K_2 > |K_1|/2$ . La curva de magnetización para el cobalto hcp se muestra junto con su estructura cristalográfica en la Figura 3.6.

En el cuadro 3.1, se dan los valores de las constantes de anisotropía  $K_1$  y  $K_2$  a temperatura ambiente para Ni, Fe y Co, así como su respectiva estructura cristalina.



**Figura 3.6:** Curva de magnetización para el cobalto hcp y su estructura cristalográfica, para el caso en el que solo  $K_1$  es importante. Figura adaptada de [8].

### 3.3.4 Interacciones magnéticas entre nanoalambres

Al considerar un conjunto de objetos magnetizados de geometría cualquiera, cercanos unos de otros, además de existir campos desmagnetizantes dentro de cada objeto, también son creados campos de interacción dipolar entre los diferentes objetos debido a las mismas densidades de magnetización superficiales que dan origen a los campos desmagnetizantes. Ambos campos dependen de la forma de tales objetos, pero la interacción dipolar además de esta dependencia de forma, también depende de las distancias entre los diferentes objetos. Tomemos dos de ellos y, sin pérdida de generalidad, supongamos que tienen la forma y magnetización como se muestra en la Figura 3.7, de donde se puede ver más claramente el comportamiento de tales campos.

De esta figura vemos que los campos de interacción dipolares y desmagnetizantes son opuestos. Para un arreglo como el de la Figura 3.7, la densidad de energía de interacción dipolar para dos objetos diferentes, pero con el mismo volumen, es de la forma

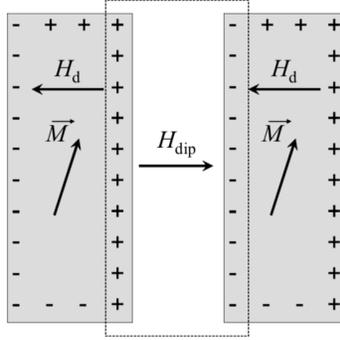
$$f_D = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \vec{M}_i \cdot \vec{H}_{ij}, \quad (3.17)$$

donde el campo de interacción dipolar  $\vec{H}_{ij}$  está dado por

$$\vec{H}_{ij}(\vec{r}_i) = -\nabla_i \left( \int_{S_j} \frac{\vec{M}_j \cdot \vec{n}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} ds_j \right). \quad (3.18)$$

Material	Estructura Cristalina	$K_1$ ( $10^5 \text{erg/cm}^3$ )	$K_2$
Ni	fcc	-0.5	-0.2
Fe	bcc	5	$\pm 0.5$
Co	hcp	50	15

**Tabla 3.1:** Constantes de anisotropía  $K_1$  y  $K_2$  para Ni, Fe y Co. Tabla adaptada de [8].



**Figura 3.7:** Campos de interacción dipolar  $H_{dip}$  y desmagnetizantes  $H_d$  originados por densidades de magnetización superficiales. Figura adaptada de [12]

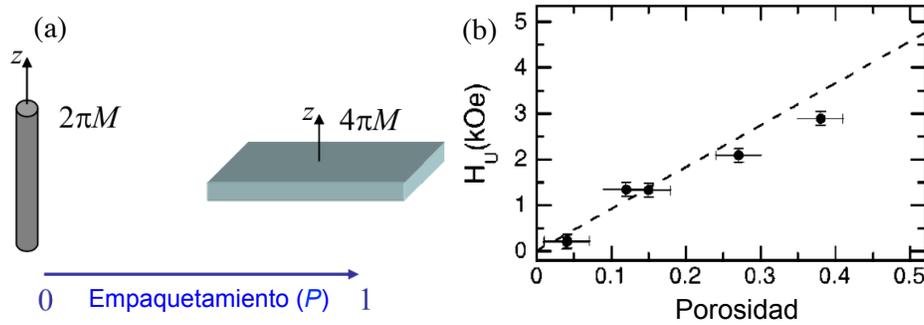
En el caso de una red de nanoalambres infinitos es posible obtener una aproximación para el campo dipolar considerando un arreglo de nanoalambres en el estado de saturación magnética, lo que equivale a considerarlos monodominios. La aproximación anterior se basa en el cálculo de la energía magnetostática total del sistema, la cual contiene por definición, los efectos de la anisotropía de forma así como los de la interacción dipolar. Sin embargo, llevar a cabo el cálculo de la interacción dipolar para una red de nanoalambres con densidades en el rango de  $10^9$  a  $10^{11}$  usando la expresión de la ecuación (3.18) implicaría la necesidad de grandes recursos computacionales, por lo cual no representa una estrategia viable.

No obstante, el campo de interacción puede ser determinado usando una aproximación fenomenológica de campo medio [13, 14]. Supongamos que los alambres están uniformemente magnetizados y dispuestos en una red. La porosidad  $P$  de la membrana porosa (o fracción de llenado) da una medida de la distancia entre alambres y, por lo tanto, de la intensidad de la interacción dipolar. Como punto de partida, se consideran los casos límites que corresponden al de un alambre aislado ( $P = 0$ ) y el caso en el que toda la superficie está llena ( $P = 1$ ), y que a primera aproximación corresponde a una película delgada. De esta manera, la energía magnetostática total debe describir la transición entre los límites del alambre aislado y de la película delgada.

Al escribir la energía magnetostática como una ley de mezclas y tomando en cuenta las expresiones de la energía de un alambre y de una película delgada [15], referidas a un solo sistema de coordenadas (como se muestra en la Figura 3.8 (a)) se obtiene la expresión para el campo magnetostático total

$$H_{EF} = 2\pi M_s - 6\pi M_s P. \quad (3.19)$$

Donde claramente el primer término corresponde a la anisotropía de forma, mientras que el segundo término corresponde al campo de interacción dipolar, el cual está expresado en términos de la porosidad  $P$ . La Figura 3.8 (b) muestra la dependencia lineal para el acoplamiento dipolar, en la cual se validan los valores correspondientes de  $H_{dip}$  con respecto a  $P$  obtenidos para las muestras de nanoalambres de Ni consideradas en el estudio por resonancia ferromagnética [13]. Claramente, para  $P = 1/3$  el campo



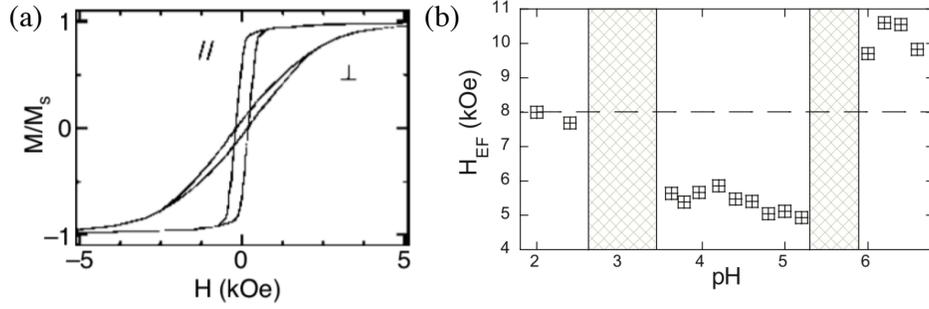
**Figura 3.8:** (a) Casos límite correspondientes a un alambre aislado ( $P = 0$ ) y a una placa infinita ( $P = 1$ ) para el campo de anisotropía efectiva. (b) Campo de interacción dipolar en función de la porosidad nominal  $P$ . Los valores experimentales (puntos) comparados con el modelo de campo medio  $6\pi M_s P$  (línea discontinua). Las barras de error corresponden a  $\pm 3\%$  de la porosidad nominal. Figura adaptada de [13].

efectivo es igual a cero, lo que significa que el ensamble de alambres es isotrópico. Así, el campo de anisotropía es positivo (negativo) para  $P > 1/3$  ( $P < 1/3$ ).

### 3.3.5 Propiedades magnéticas de redes de nanoalambres de Co y multicapas CoCu/Cu

Cuando se aplica un campo magnético a una red de nanoalambres en las diferentes orientaciones anisotrópicas del campo con respecto a los nanoalambres. Estas direcciones son llamadas habitualmente como paralela ( $\parallel$ ) y perpendicular ( $\perp$ ) a la dirección del eje de los nanoalambres. Más aún, también son comúnmente utilizadas otras direcciones equivalentes cuando se toma como referencia al plano de la membrana nanoporosa que los contiene. Estas direcciones equivalentes, por sus siglas en inglés, se denominan como IP y OOP cuando el campo magnético se aplica en el plano o fuera del plano de la membrana, respectivamente (ver la Figura 3.9 (a)). En esta figura se muestran los ciclos de histéresis medidos en las direcciones  $\parallel$  y  $\perp$  para una red de nanoalambres de níquel con fracción de empaquetamiento  $P = 4\%$ , los cuales solo contienen la contribución de anisotropía magnetostática. En la figura se puede observar que el ciclo en la dirección  $\parallel$  tiene un campo coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización remanente ( $M_r$ ) mayor en comparación con el ciclo medido en la dirección  $\perp$ .

Las diferencias observadas entre ambos ciclos de histéresis se debe al hecho de que la dirección fácil de magnetización de la red de nanoalambres se orienta a lo largo de la dirección del eje de los nanoalambres en virtud del bajo valor de empaquetamiento, lo que limita considerablemente el campo de interacción dipolar. Enseguida se discutirá el caso en el que los nanoalambres contienen una contribución adicional a la contribución de anisotropía magnetostática.



**Figura 3.9:** (a) Ciclos de histéresis para una red de nanoalambres de níquel medidos con el campo magnético aplicado en las direcciones  $\perp$  o IP y  $\parallel$  o OOP (Figura adaptada de [13]). (b) El campo efectivo en función del pH para nanoalambres de 30 nm de diámetro y con pH comprendido entre 2.0 y 6.6. La línea discontinua horizontal se refiere al valor  $H_{\text{EF}}$  esperado en ausencia de una contribución de anisotropía magnetocristalina (Figura adaptada de [16]).

### Redes de nanoalambres de Co

La anisotropía magnética en redes de nanoalambres de cobalto puede ser modificada en un amplio rango de valores gracias a que su anisotropía magnetocristalina es comparable con su anisotropía de forma. Esta contribución adicional depende de su microestructura, la cual puede ser modificada mediante el control de parámetros electroquímicos como el pH de la solución electrolítica en experimentos de electrodeposición de nanoalambres dentro de membranas nanoporosas. Se ha demostrado que en función de la acidez del electrolito, la fase cristalográfica del cobalto es modificada entre fases magnéticas y estructuralmente diferentes [16]. Primeramente, la fase fcc del cobalto, que aparece a valores bajos de pH ( $\approx 2$ ), no aporta contribuciones magnetocristalinas a la anisotropía. Por lo cual únicamente es necesario analizar los dos casos en los que la fase hcp está presente: con el eje- $c$  perpendicular (eje- $c_{\perp}$ ) y paralelo (eje- $c_{\parallel}$ ) al eje de los alambres, los cuales son obtenidos a valores de pH en las vecindades de 4 y 6, respectivamente. Por lo tanto, el campo de anisotropía efectiva  $H_{\text{EF}}$  dado por la ecuación (3.19) incluye un término adicional de campo magnetocristalino ( $H_K$ ) con simetría uniaxial, el cual puede ser paralelo o perpendicular al eje de los nanoalambres. De esta manera el campo  $H_{\text{EF}}$  para el caso de redes de nanoalambres de Co toma la forma

$$H_{\text{EF}} = 2\pi M_s - 6\pi M_s P \pm H_K, \quad (3.20)$$

donde  $H_K > 0$  o  $H_K < 0$  para los casos eje- $c_{\parallel}$  o eje- $c_{\perp}$ . Por consiguiente, la contribución  $H_K$  se superpone o compite con la anisotropía magnetostática  $2\pi M_s(1 - 3P)$  cuando sus direcciones son paralelas o perpendiculares entre sí.

Entre los diferentes enfoques que se han utilizado para investigar las propiedades estáticas y dinámicas de las redes de nanoalambres magnéticos, la resonancia ferromagnética (FMR) ha demostrado ser una técnica muy poderosa [1, 13, 16].

Se ha reportado previamente que la microestructura del Co depositado cambia gradualmente en función del pH y no cambia ni rota bruscamente a un valor de pH dado,

sino que más bien la fracción relativa de cada fase cristalina (fcc, eje- $c_{\parallel}$  y eje- $c_{\perp}$ ) cambia gradualmente con el pH [16].

Los valores de pH a los que se completan estos cambios estructurales se pueden determinar a partir de los cambios correspondientes en las propiedades magnéticas. Para ello, se ha medido la evolución del campo efectivo  $H_{\text{EF}}$  en función del pH en el rango de 2.0 a 6.6. Los símbolos trazados en la Figura 3.9 (b) son solo para muestras que presentan un solo pico de resonancia ferromagnética. Para los valores de pH intermedios (área sombreada), se han identificado dos picos, por lo que no es posible una identificación precisa del campo  $H_{\text{EF}}$  y, por tanto, no se han reportado los datos correspondientes. En la figura se observa una clara transición por debajo de un pH de 2.5 y por encima de un pH de 6.0. En el rango de pH de 3.5 a 5.3, el campo efectivo muestra poca variación, ya que domina la fracción de Co con eje- $c_{\perp}$ . Por debajo de un pH de 3.2, el campo efectivo aumenta a 8.0 kOe, lo que indica que no hay contribución de magnetocristalina. Por encima de un pH de 5.8, el campo efectivo aumenta hasta 10.6 kOe, consistente con una fracción dominante de granos de hcp Co con el eje- $c_{\parallel}$  a los nanoalambres [16].

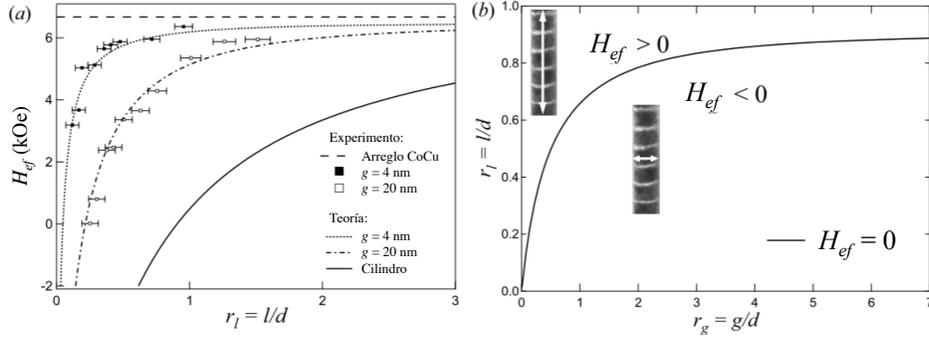
### Redes de nanoalambres multicapas CoCu/Cu

Consideremos el caso de redes de nanoalambres no continuos, los cuales son fragmentados para formar multicapas de capas alternadas, ferromagnética (FM) y no-magnética. Por consiguiente, se espera que la formación de multicapas tendrá una influencia considerable en las propiedades magnéticas.

En un trabajo previo de J. de la Torre Medina *et al.* [5], se ha reportado acerca de un estudio por resonancia ferromagnética del efecto de las interacciones dipolares sobre el campo de anisotropía efectivo en función de los espesores de las capas magnética y no magnética en redes de nanoalambres de  $\text{Co}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}$  / Cu fabricados por electrodeposición a un pH de 2 para asegurarse de no incluir contribuciones de anisotropía magnetocristalina. En este estudio se ha observado que al romper la geometría del cilindro continuo da como resultado una reducción del campo de anisotropía efectivo, que puede modificarse en un amplio rango de valores desde 7 kOe en el caso de nanoalambres continuos sin capas hasta casi cero para las capas magnéticas más delgadas. Con la finalidad de lograr una mayor comprensión de las interacciones dipolares entre capas magnéticas y su aportación con respecto al campo dipolar entre alambres, se ha propuesto un modelo analítico para describir tales interacciones magnetostáticas entre capas magnéticas y su efecto sobre el campo de anisotropía total. La expresión del campo efectivo para una red de nanoalambres multicapa es [5]

$$H_{\text{EF}} = 2\pi M_s(1 - 3P) \left( 1 - 3 \left| \sum_{i=0}^n (-1)^i N_i \right| \right), \quad (3.21)$$

donde  $n$  es el número de capas magnéticas y  $N_k$  el factor desmagnetizante para un cilindro [17, 18]. La variación del campo de anisotropía efectivo con el espesor de las capas magnéticas y no magnéticas ha sido obtenido por mediciones de resonancia ferromagnética con el campo magnético aplicado en la dirección paralela a los nanoalambres.



**Figura 3.10:** (a) Campo de anisotropía en función de  $r_l$  para redes de nanoalambres CoCu / Cu multicapa. Se comparan las dos series de muestras correspondientes a la separación entre capas magnéticas  $g = 4$  nm y  $g = 20$  nm. Los datos experimentales para cada serie de muestras se ajustan con el modelo analítico dado por la ecuación (3.21). (b) Diagrama de fase de anisotropía en función de las relaciones de aspecto de las capas magnéticas  $r_l = l/d$  y las no-magnéticas  $r_g = g/d$ . La línea continua muestra el caso isotrópico  $H_{EF} = 0$ . Por encima de esta curva, el campo de anisotropía es positivo, mientras que por debajo es negativo. El eje de magnetización fácil está representado por la flecha blanca. Figura adaptada de [5].

Para estas mediciones dos series de muestras se fabricaron variando el espesor de capa magnética  $l$  en el rango de 17 a 213 nm para dos espesores constantes de capa no magnética (espaciadora)  $g$  igual a 4 y 20 nm. El campo  $H_{EF}$  en función de la razón de aspecto de la capa magnética  $r_l = l/d$ , se muestra en la Figura 3.10 (a) para ambas series de muestras. En esta figura, se observa que un aumento del campo efectivo acercándose a un campo límite constante  $H_{lim} = 6.5$  kOe a medida que  $r_l$  aumenta.

Este valor límite corresponde al campo de anisotropía para una red de nanoalambres CoCu sin capas (línea discontinua horizontal en la parte superior de la figura). El efecto del espesor de la capa no magnética sobre la interacción dipolar y el campo magnetostático efectivo se observa para un valor específico de  $r_l$  dado. Claramente, a espesores de capa no-magnética mayores el campo de anisotropía es menor debido a un mayor desacoplamiento entre capas magnéticas. Adicionalmente, como se muestra en la figura, el modelo describe con excelente acuerdo y notable precisión el comportamiento observado a partir de los datos experimentales dentro del rango de relaciones de aspecto consideradas. Por otra parte, la Figura 3.10 (b) muestra un diagrama de anisotropía general que describe las condiciones geométricas requeridas para obtener un eje fácil paralelo o perpendicular al eje del alambre. En este diagrama de fase magnético, ambas direcciones de magnetización fácil y difícil están separadas por el caso de la red isotrópica  $H_{EF} = 0$ . Esto proporciona una guía para el diseño y el ajuste fino de las propiedades magnéticas de estos sistemas.

### 3.4 Síntesis de redes de nanoalambres por electrodeposición

La electrodeposición es una técnica económica y relativamente sencilla para la fabricación de nanoestructuras metálicas y magnéticas. Esta técnica ha demostrado ser una excelente metodología para rellenar plantillas porosas huésped con nanoalambres metálicos con un grado muy alto de replicación de los nanoporos [19, 20]. La versatilidad en términos de composición de materiales, dimensiones, disposición y densidades de número de nanoalambres permite la fabricación de una amplia gama de materiales nanocompuestos. Específicamente, es posible depositar redes de nanoalambres homogéneos de diferentes aleaciones ferromagnéticas, nanotubos de Ni y nanoalambres multicapas ferromagnético (FM)/no-magnético (NM). Es importante mencionar que los términos de porosidad de la membrana (P) se usan de manera equivalente con el término de fracción de empaquetamiento una vez que la membrana es llenada con nanoalambres. La técnica de electrodeposición consiste en la aplicación de una diferencia de potencial para reducir los cationes de un material específico diluido de una solución y cristalizarlos sobre una capa conductora. Durante la aplicación de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, los cationes diluidos en la solución se desplazan y reducen sobre la superficie de la muestra que está en contacto con el cátodo de una celda electrolítica, dando lugar a la reacción química de un solo catión. Los nanoalambres se obtienen por reducción de iones metálicos  $M^{z+}$  contenidos en una solución de electrolito en los poros para obtener nanoalambres metálicos sólidos de acuerdo con la siguiente ecuación

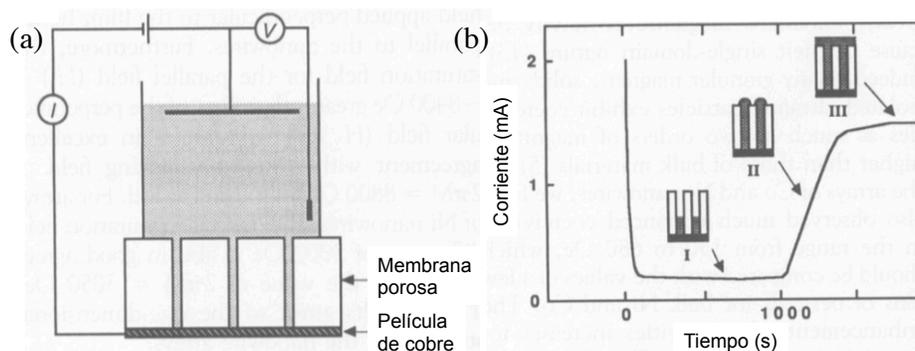


donde  $z$  es el número de electrones. Esta reacción se caracteriza por la potencial de equilibrio  $E_{\text{eq}}$  dado por la ecuación de Nernst como

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_A}, \quad (3.23)$$

donde  $R = 8.314 \text{ J/K.mol}$  es la constante del gas ideal,  $F = 96485.339 \text{ C/mol}$  es la constante de Faraday,  $E_0$  es el potencial normal del electrodo en condiciones estándar y  $a_{M^{z+}}$  y  $a_M$  son las actividades de los iones  $M^{z+}$  y los átomos metálicos  $M$ , respectivamente. Valores típicos del potencial normal de parejas de metales/iones como el Ni/Ni<sup>2+</sup>, el Co/Co<sup>2+</sup> y el Cu/Cu<sup>2+</sup> son  $-0.26 \text{ V}$ ,  $-0.28 \text{ V}$  y  $0.34$ , respectivamente.

El equilibrio de la reacción (3.23) se puede cambiar aplicando un potencial externo  $E_{\text{dep}} = E_{\text{eq}} + \zeta$ , donde  $\zeta$  es la variación del potencial con respecto al potencial de equilibrio, que induce una corriente catódica  $I$ , la cual fluye a través de la celda electroquímica. Por tanto, la reducción del metal en el poro puede inducirse mediante la aplicación de un valor  $E_{\text{dep}}$  adecuado. Para ello, el electrolito se coloca dentro de una celda electrolítica situada encima de la membrana nanoporosa con un empaque para asegurar el sellado, como se muestra en la Figura 3.11 (a). La electrodeposición de nanoalambres se lleva a cabo usualmente en modo potencioestático, de manera que



**Figura 3.11:** (a) Representación esquemática de la celda electrolítica conteniendo el electrolito y los electrodos para la electrodeposición de nanoalambres. (b) Curva de cronoamperometría en modo potenciostático contra electrodo de referencia (Ag/AgCl) para la electrodeposición de nanoalambres dentro de una membrana nanoporosa. Los recuadros representan las diferentes etapas de la electrodeposición. Figura adaptada de [21].

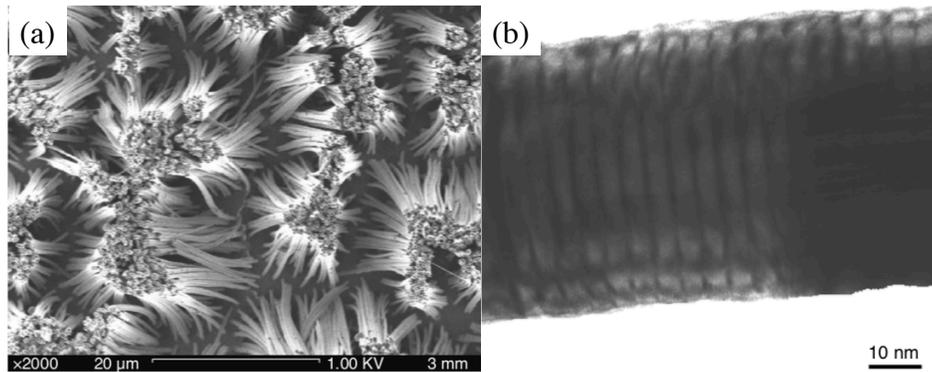
se monitorea el potencial mientras que se registra la corriente de la reacción  $I(t)$ . La Figura 3.11 (b) muestra la curva de corriente típica en función del tiempo obtenida para la deposición potenciostática de redes de NW en una membrana de PC nanoporosa. La carga depositada está vinculada tanto a la corriente de deposición  $I$  como al tiempo  $t$  y se expresa como la integral del producto de ambas cantidades

$$Q = \int I(t)dt. \quad (3.24)$$

Como se muestra en los recuadros de la Figura 3.11 (b), el crecimiento de los nanoalambres durante la Etapa I se caracteriza por un valor de corriente casi constante en el tiempo. Posteriormente, durante la Etapa II, la corriente aumenta repentinamente cuando se completa el crecimiento de los nanoalambres dentro de los poros. En esta etapa, los primeros nanoalambres emergen en la superficie de la membrana, conduciendo a un crecimiento tridimensional y un aumento de la superficie conductora efectiva en contacto con la solución. En la Etapa III se forma una capa continua y la corriente se estabiliza a medida que la superficie conductora en contacto con la solución tiende a su valor máximo. Por lo tanto, un crecimiento de nanoalambres, evitando su desbordamiento de la membrana, debe tener lugar siempre dentro de la Etapa I teniendo control en el tiempo de deposición.

Imágenes típicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de nanoalambres de Co obtenidas después de la disolución del medio nanoporoso anfitrión se muestran en la Figura 3.12 (a). En la Figura 3.12 (b) se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de un nanoalambre multicapa de permalloy/cobre.

Por otra parte, recientemente se han obtenido membranas nanoporosas tridimensionales (3D) realizando una exposición secuencial de varios pasos a iones pesados energéticos, en varios ángulos con respecto a la superficie normal de películas de policar-



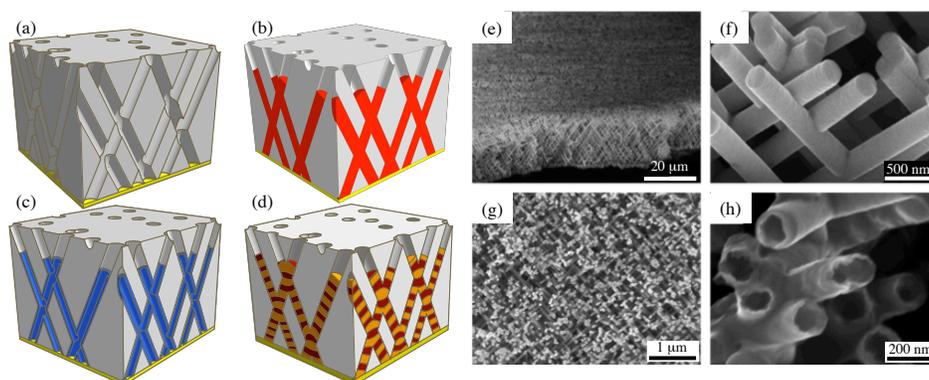
**Figura 3.12:** Imágenes SEM de nanoalambres de (a) Co y (b) multicapas de permalloy Py = Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu [22]. Los nanoalambres fueron recuperados después de la disolución de la plantilla nanoporosa polimérica. Figura adaptada de [1].

bonato [23]. Las membranas poliméricas preparadas que contienen redes de nanoporos cilíndricos interconectados se han diseñado con diámetros de poro de 40 nm y 230 nm y con diferentes valores de porosidad o empaquetamiento ( $P = 3\%$  y  $P = 20\%$ ). De esta manera, mediante el uso de la electrodeposición ha sido posible la síntesis de redes 3D de nanoalambres y nanotubos cruzados (CNW y CNT, por sus siglas en inglés) [2, 4]. Además, haciendo uso de una técnica modificada de electrodeposición en la que se aplican potenciales de reducción alternados de  $-0.4$  V y  $-1.0$  V, ha sido posible sintetizar redes de nanoalambres multicapas interconectados con capas ferromagnéticas y no-magnéticas [3].

La Figura 3.13 (a-d) ilustra de manera esquemática diversas arquitecturas de redes 3D de nanoalambres. Después de la electrodeposición, la disolución completa de la plantilla de PC permite obtener una estructura metálica autosoportada interconectada, como la observada para la red nanoalambres y nanotubos de Ni interconectados de 40 nm y 230 nm de diámetro que se muestra en la Figura 3.13 (e-h). Como se observa en estas figuras, las redes de nanoalambres y nanotubos exhiben una morfología de ramificada compleja, que resulta de la estructura conectada de la membrana porosa.

### 3.5 Magneto-transporte eléctrico en nanoalambres

Los metales magnéticos de transición, Fe, Co, Ni y sus aleaciones tienen una estructura de bandas diferente en comparación con otros metales porque sus bandas de energía  $3d$  y  $4s$  son las últimas bandas en llenarse. Para estos metales de transición, sus bandas de energía se dividen en dos sub-bandas correspondientes a cada una de las dos configuraciones de espín, a saber, "up" (o hacia arriba) y "down" (o hacia abajo). La banda  $4s$  está llena con el mismo número de electrones de espines hacia arriba y hacia abajo, mientras que las bandas de  $3d$  están desplazadas. Como resultado, la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) de la banda  $3d$  se divide en electrones de espín mayoritarios y minoritarios [24].



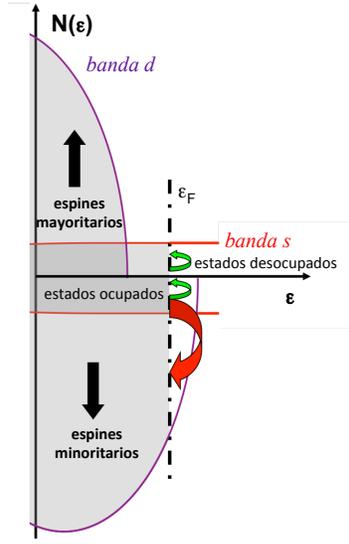
**Figura 3.13:** (a) Diagramas esquemáticos de una membrana nanoporosa polimérica 3D, (b) de una red de nanoalambres cruzados, (c) una red de nanotubos cruzados, y (d) una red de nanoalambres multicapa cruzados; (e - h) imágenes SEM de redes de nanoalambres y nanotubos interconectados y autosoportados; (e, f) red de nanoalambres de Ni con un diámetro de 230 nm; (g) red de nanoalambres de Ni con un diámetro de 40 nm; y (h) red de nanotubos cruzados de Ni con un diámetro de 230 nm. Figura adaptada de [3].

El modelo de las dos corrientes de Mott establece que la longitud a la que viaja un electrón con un espín fijo, que se denomina longitud de difusión del espín, suele ser mucho mayor que la trayectoria libre media. Entonces, se puede suponer que el espín del electrón se conserva durante la mayor parte de su dispersión en la red cristalina en el límite de bajas temperaturas. A altas temperaturas, puede ocurrir una inversión de espín, lo que induce una mezcla de los dos canales de conducción. Sin embargo, la mezcla de los canales de espín se puede ignorar en una primera aproximación a temperatura ambiente.

Por lo tanto, las propiedades de transporte de los electrones de espín hacia arriba y hacia abajo se pueden representar mediante dos canales de conducción independientes. Además, cada canal tiene una resistividad diferente  $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$ , en donde interacción entre ambos canales se considera despreciable.

En una primera aproximación, se puede considerar que los electrones  $4s$  transportan la mayor parte de la corriente porque pertenecen a la capa electrónica externa. Por el contrario, los electrones  $3d$  están más localizados y son responsables de las propiedades magnéticas. Dado que las dos bandas se superponen, los electrones  $4s$  se pueden dispersar en estados  $3d$  si tienen el mismo espín y la misma energía. La probabilidad de dispersión en el nivel de Fermi es diferente para los electrones  $4s$  espín-up y espín-down. En el caso del Co y Ni, para los cuales el nivel de Fermi se encuentra por encima de la subbanda  $3d_{\uparrow}$ , la dispersión de la banda  $s$  a la  $d$  solo es posible para los electrones espín-down, mientras que los electrones de espín-up solo pueden ir de  $s$  a  $s$ . Por consiguiente, la velocidad de difusión de los electrones espín-down es mayor, al igual que su resistividad:  $\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$  (ver Figura 3.14) [25, 26].

Como la resistividad es diferente entre los dos canales, la corriente fluye a través del canal de resistividad más baja y por consiguiente las densidades de corriente se vuelven asimétricas. De esto se tiene entonces que se pueden definir los dos coeficientes



**Figura 3.14:** Representación esquemática de la estructura de bandas de un material ferromagnético y de la dispersión de los electrones espín-up y espín-down. Los electrones espín-up solo se dispersan dentro de la misma banda (de la banda  $s$  a la banda  $s$ ), mientras que los electrones de espín-down pueden ir de la banda  $s$  a las bandas  $s$  y  $d$ . Figura adaptada de [25, 26].

de asimetría de espín, a saber

$$\alpha = \frac{\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow}} \neq 1 \quad (3.25)$$

$$\beta = \frac{\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}} = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \quad (3.26)$$

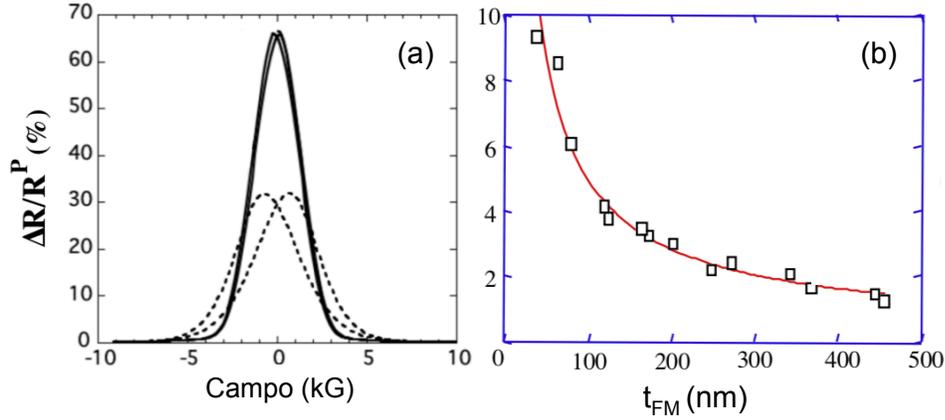
Usualmente, para ferroimanes  $3d$ ,  $\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$  y, por lo tanto,  $\alpha > 1$  y  $\beta > 0$ . Los valores de estos coeficientes se encuentran típicamente en los intervalos  $2 < \alpha < 10$  y  $0.3 < |\beta| < 0.8$  [26].

### 3.5.1 Magnetorresistencia anisotrópica (AMR)

La magnetorresistencia anisotrópica (AMR, por sus siglas en inglés) consiste en la dependencia de la resistencia eléctrica en función del ángulo relativo entre la corriente ( $I$ ) y la magnetización ( $M$ ). Por consiguiente, la resistencia varía como el coseno cuadrado del ángulo  $\theta$  entre  $I$  y  $M$ , esto es,

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \theta, \quad (3.27)$$

donde  $\rho_{\perp}$  y  $\rho_{\parallel}$  son las resistividades cuando  $I$  y  $M$  son perpendiculares y paralelos entre sí, respectivamente. Cuando el campo se aplica paralelo o perpendicularmente a la corriente, la resistividad aumenta o disminuye, respectivamente. Este cambio está relacionado con una mayor probabilidad de dispersión de espín  $s-d$  cuando los electrones se



**Figura 3.15:** (a) CPP-GMR versus campo aplicado paralelo a las capas a 77 K para nanoalambres multicapa Py / Cu (línea continua) y Co / Cu (línea discontinua); (b) GMR versus  $t_{FM}$  a  $T = 77$  K para nanoalambres multicapa de Co ( $t_{Co}$ ) / Cu (8 nm). La línea continua en (b) representa una variación como  $1/t_{FM}$ . Figura adaptada de [3, 29].

mueven paralelamente a la magnetización. Por tanto, la resistencia máxima se obtiene cuando la corriente es paralela a la magnetización  $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$ . A partir de esto es posible definir entonces el cociente AMR, cuyo orden de magnitud es de aproximadamente el 1%, esto es

$$\text{AMR} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{av}} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho_{av}}, \quad (3.28)$$

donde  $\rho_{av} = (\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp})/3$  es la resistividad promedio de un material no magnético en bulto.

Las mediciones de AMR también constituyen una forma de estudiar la inversión de magnetización en nanoalambres magnéticos [27]. Los resultados se pueden analizar cuantitativamente utilizando teorías clásicas de inversión de magnetización. En general, las curvas AMR se componen de variaciones continuas de la resistencia correspondiente a la rotación reversible de la magnetización y de saltos discontinuos de en los campos en donde ocurre inversión de la magnetización.

### 3.5.2 Magnetorresistencia gigante (GMR)

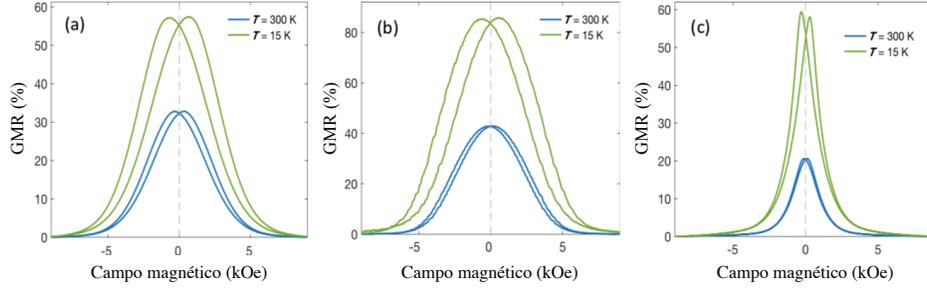
Los primeros resultados de GMR se obtuvieron en multicapas de Fe/Cr en 1986 por el equipo de Albert Fert [28], quienes descubrieron un acoplamiento de intercambio indirecto a través de la capa no magnética debido a los electrones de conducción. Se observó una caída repentina de la resistencia cuando al aplicar un campo magnético lo suficientemente fuerte para contrarrestar el acoplamiento antiferromagnético. El valor máximo de magnetorresistencia obtenido en ese momento fue de 80% a 4 K y del 50% a 300 K entre las configuraciones de capas magnéticas antiparalela (AP) y paralela (P) [24]. Los nanoalambres multicapa son estructuras ideales para investigar la magnetorresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés) y su dependencia en

la temperatura en la geometría de corriente perpendicular a las capas (CPP, por sus siglas en inglés) [3]. Las primeras mediciones se llevaron a cabo en 1994 por Piraux [30], Blondel [31] y Liu [32]. Los sistemas de nanoalambres tienen ventajas clave sobre las multicapas magnéticas convencionales hechas por evaporación al vacío. En primer lugar, el método de electrodeposición en membranas porosas es mucho más conveniente que las técnicas de evaporación al vacío para hacer multicapas con espesores de capa cercanas a una micra sin degradar la calidad de las interfaces. Como resultado, las mediciones en nanoalambres han sido muy útiles para estudiar el régimen con espesores de capa por encima de la difusión de espín para probar las predicciones teóricas en este régimen y para determinar el SDL de varios materiales. En segundo lugar, la mayoría de las mediciones en geometría CPP en multicapas planas se realizaron con contactos de niobio superconductores. Por lo tanto, tales mediciones se limitan al rango de temperatura del helio. Por otro lado, se pueden realizar mediciones en sistemas de nanoalambres hasta la temperatura ambiente, lo que ha permitido estudiar la dependencia de la temperatura de CPP-GMR [30]. En tercer lugar, una relación de aspecto alta de los nanoalambres multicapa conduce a señales grandes y mediciones precisas. Hasta ahora, la mayoría de las mediciones se han realizado en sistemas Co/Cu, CoNi/Cu, Py/Cu y FeCoNi/Cu. En la Figura 3.15 (a), se muestra un ejemplo de curvas CPP-GMR obtenidas para una muestra de nanoalambres multicapa Py/Cu. La proporción de magnetorresistencia alcanza el 67% a 77 K y el 71% a 4,2 K. Otro ejemplo de resultados experimentales para nanocables de Co/Cu también se muestra en la Figura 3.15 (a). En ambos casos, el espesor de cada bicapa FM/Cu es de unos 15 nm.

La mayoría de las mediciones en nanoalambres multicapa se han analizado utilizando el modelo Valet-Fert [33]. Este modelo tiene en cuenta los importantes efectos debidos a la acumulación de espín que se produce en las interfaces cuando la conducción en las capas ferromagnéticas depende del espín. Además del término de relajación habitual para la cantidad de movimiento, la ecuación de Boltzmann del modelo Valet-Fert también incluye un término de relajación de espín-red que describe la relajación de la acumulación de espines mediante la dispersión de inversión de espín. En el caso de multicapas con capas ferromagnéticas gruesas, la contribución de GMR debida a la dispersión en bulto domina con respecto a la de la dispersión en interfaces. En multicapas Co / Cu, con capas de Co más gruesas que  $l_{sf}$  en Co y las capas de Cu mucho más delgadas, la relación CPP-GMR se puede expresar como [1, 29]

$$\frac{\Delta R}{R^P} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2p\beta^2 l_{sf}^{Co}}{(1 - \beta^2)t_{Co}}, \quad (3.29)$$

donde  $\beta \approx 0.31$  es el coeficiente de asimetría de espín de dispersión masiva a 300 K,  $t_{Co}$  el espesor de las capas de Co,  $R^P$  la resistencia para la configuración paralela, y  $p$  la proporción de orientaciones antiparalelas de la magnetización en capas magnéticas consecutivas. Los grandes valores de GMR encontrados con esta multicapa proporcionan evidencia adicional de una gran longitud de difusión de espín en el cobalto, de acuerdo con estimaciones previas hechas a partir de experimentos con nanoalambres de Co / Cu de 20  $\mu\text{m}$  de longitud [29]. La amplitud de la señal GMR en  $H_{\perp}$  corresponde a



**Figura 3.16:** CPP-GMR en función del campo magnético aplicado en el plano de redes 3D de nanoalambres interconectados de (a) Co/Cu, (b) CoNi/Cu y (c) Py/Cu. Figura adaptada de [3, 34, 35].

$p \approx 0.75$ .

Los coeficientes de asimetría de espín generalmente se determinan a partir del análisis de los resultados experimentales en el límite de la longitud de difusión de espín larga ( $t_{\text{FM}} \ll l_{\text{sf}}^{\text{FM}}, t_{\text{Cu}} \ll l_{\text{sf}}^{\text{Cu}}$ ). Los valores típicos son  $\beta = 0.35 - 0.5$  para el Co y  $\beta = 0.7 - 0.8$  para el Py. La ecuación (3.29) expresa que solo una longitud  $l_{\text{sf}}^{\text{Cu}}$  en ambos lados de una capa magnética está “activa” en este límite. La variación como  $1/t_{\text{FM}}$  de la ecuación (3.29) se ilustra con los resultados experimentales de la Figura 3.15 para multicapas de Co / Cu. Una vez que  $p$  se determina mediante observaciones independientes de microscopía de fuerza magnética, la variación  $1/t_{\text{FM}}$  de la Figura 3.15 se puede utilizar para derivar la longitud de difusión de espín en el Co. Estos valores son  $l_{\text{Co}} = 59$  nm y 40 nm a 77 K y temperatura ambiente, respectivamente [29]. La variación como  $1/t_{\text{FM}}$  de la ecuación (3.29) se ilustra por los resultados experimentales en la Figura 3.15 (b) para multicapas Co/Cu.

Por otra parte, se ha logrado observar valores muy importantes del efecto de la GMR en redes de nanoalambres multicapas interconectados. A pesar de las nanoarquitecturas complejas de estas redes interconectadas, se ha encontrado respuestas CPP-GMR muy grandes que alcanzan valores de hasta el 30% a temperatura ambiente (TA) y 55% a  $T = 15$  K en multicapas Co / Cu, del 40% a TA y 86% a  $T = 15$  K para multicapas CoNi / Cu y del 20% a TA y 58% a  $T = 15$  K para multicapas Py / Cu [3, 34, 35] [ver la Figura 3.16 (a-c)].

### 3.5.3 Magnetorresistencia túnel (TMR)

En las décadas pasadas, las uniones túnel magnéticas (MTJ, por sus siglas en inglés) han sido el objeto de un interés y actividad científica considerables debido a sus aplicaciones directas en dispositivos espintrónicos, tales como cabezas de lectura/escritura magnéticas en discos duros y en memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM, por sus siglas en inglés) [36]. Estos últimos dispositivos están hechos de MTJs conectadas entre sí por pistas o nanoalambres no-magnéticos para inyectarles corriente eléctrica y lograr cambiar su estado magnéto-resistivo.

Por su parte, las MTJs constan de dos capas de metal ferromagnético separadas por una delgada capa de barrera aislante. El espesor de esta última capa es tan delgada, de

unos pocos nm o menos, que los electrones pueden hacer efecto túnel cuántico a través de la barrera si se aplica un voltaje de polarización entre los dos electrodos metálicos. La propiedad más importante de una MTJ es que la corriente de efecto túnel depende de la orientación relativa de las magnetizaciones de las dos capas ferromagnéticas que pueden cambiarse mediante la aplicación de un campo magnético. Este efecto se conoce como magnetorresistencia túnel (TMR, por sus siglas en inglés). La TMR resulta del efecto túnel dependiente de espín (SDT, por sus siglas en inglés), el cual fue descubierto en experimentos pioneros de Tedrow y Meservey [37]. La esencia de este efecto es un desequilibrio en la corriente eléctrica transportada por electrones de espín hacia arriba y hacia abajo que hacen efecto túnel desde una capa ferromagnética a través de la barrera túnel.

El origen de este efecto puede explicarse a partir de la probabilidad de que un electrón puede atravesar la barrera aislante y lo cual depende de su vector de onda de Fermi. En los metales ferromagnéticos las bandas electrónicas están recorridas debido a la interacción de intercambio. Esto implica vectores de onda de Fermi diferentes para los electrones de espín hacia arriba y hacia abajo y, por lo tanto, una probabilidad de efecto túnel dependiente del espín.

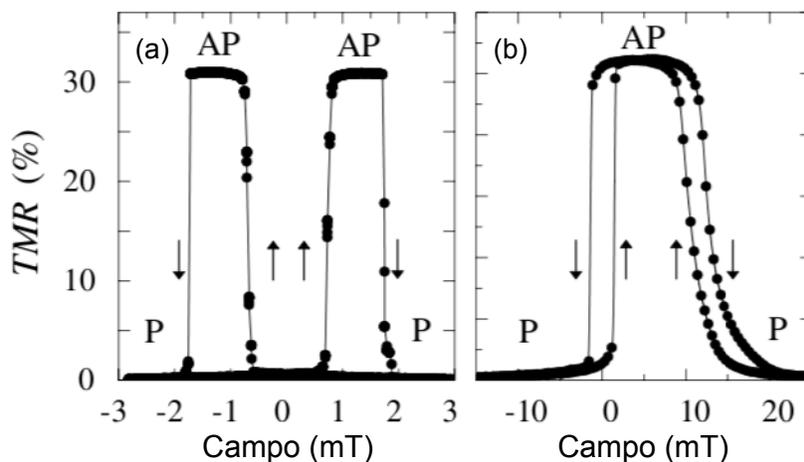
Julliere logró un avance importante en 1975 después de que se reportaran los experimentos exitosos sobre la SDT [38]. Julliere observó una magnetorresistencia considerable a 4.2 K en películas ferromagnéticas de Co y Fe con diferentes campos coercitivos y una capa de barrera túnel de Ge. Se encontró que el valor máximo de TMR era de aproximadamente el 14% con polarización cero, pero disminuyó muy rápidamente al aumentar el voltaje de polarización. Estos resultados fueron interpretados en términos de un modelo simple basado en dos consideraciones importantes. Primero, se considera que el espín de los electrones se conserva en el proceso de efecto túnel, es decir, que el tunelamiento y conductancia de los electrones de espín hacia arriba y espín hacia abajo se producen en dos canales de espín independientes. Este mismo modelo de las dos corrientes también es utilizado para la interpretación del fenómeno de la magnetorresistencia gigante. En segundo lugar, Julliere asumió que la conductancia para una orientación de espín particular es proporcional al producto de la DOS efectiva de las dos capas ferromagnéticas. De acuerdo con estas consideraciones, la conductancia para las alineaciones paralela ( $G_P$ ) y antiparalela ( $G_{AP}$ ) corresponden a

$$G_P \propto \rho_1^\uparrow \rho_2^\uparrow + \rho_1^\downarrow \rho_2^\downarrow \quad (3.30)$$

$$G_{AP} \propto \rho_1^\uparrow \rho_2^\downarrow + \rho_1^\downarrow \rho_2^\uparrow \quad (3.31)$$

donde  $\rho_i^\uparrow$  y  $\rho_i^\downarrow$  son las DOS de efecto túnel de los electrodos ferromagnéticos (designados por el índice  $i = 1, 2$ ) para los electrones de espín mayoritario y minoritario. De las ecuaciones (3.31) se concluye que las conductancias de MTJs magnetizadas en las configuraciones paralela y antiparalela son diferentes. Para este modelo se define entonces la TMR como la diferencia de conductancia entre las configuraciones paralela y antiparalela, normalizada por la conductancia antiparalela

$$\text{TMR} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}. \quad (3.32)$$



**Figura 3.17:** (a) Magnetorresistencia túnel en función del campo magnético para una MTJ con capa FM dura y FM suave y (b) un MTJ polarizado por anisotropía de intercambio, ambos a 10 K. Las flechas verticales se refieren a la dirección de barrido del campo aplicado. Figura adaptada de [36, 39].

Por otra parte, para observar el fenómeno TMR experimentalmente con valores significativos se utilizan dos capas ferromagnéticas (FM) con diferentes campos coercitivos. Un diseño importante de MTJ ha sido propuesto usando un ferroimán duro (Co) para una capa FM y uno suave ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) para la otra capa FM. El comportamiento típico de TMR frente al campo magnético se muestra en la Figura 3.17 (a) para una MTJ hecha de la tricapa  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Co}$ . Cuando el campo pasa por cero y alcanza valores entre los campos coercitivos de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  y el Co, se alcanza una alineación de magnetización antiparalela entre  $\pm 0.5$  y  $1.5$  mT.

El uso de la anisotropía de intercambio mediante la incorporación de una capa antiferromagnética (AF), en contacto con una de las capas FM, permite alinear las magnetizaciones en las configuraciones paralela y antiparalela. Sin embargo, en este caso, la capa FM en contacto directo con la capa adicional AF (por ejemplo, FeMn o NiO) queda bloqueada magnéticamente. Por consiguiente, todo el ciclo de histéresis queda desplazado en el eje de campo magnético como consecuencia de la presencia de la anisotropía de intercambio en la interfase FM/AF [40]. El comportamiento típico de la TMR para un sistema con anisotropía de intercambio se muestra en la Figura 3.17 (b). Tecnológicamente, la anisotropía de intercambio es ventajosa porque la transición de la resistencia tiene lugar cerca de un campo magnético nulo. Esto proporciona una mayor estabilidad magnética, lo cual es importante para las aplicaciones tecnológicas de los MTJ [41, 42].

## 3.6 Aplicaciones de los nanoalambres en hiperfrecuencias

Las redes de nanoalambres magnéticos paralelos embebidos en una membrana nanoporosa hecha de un material aislante dieléctrico son muy atractivos para su aplicación en dispositivos de microondas. Nótese que la penetración total de las señales microondas está garantizada en los nanoalambres cuando su diámetro es menor que la longitud de penetración de piel, típicamente en el rango de  $0.3 - 1 \mu\text{m}$  a 10 GHz para metales ferromagnéticos [1].

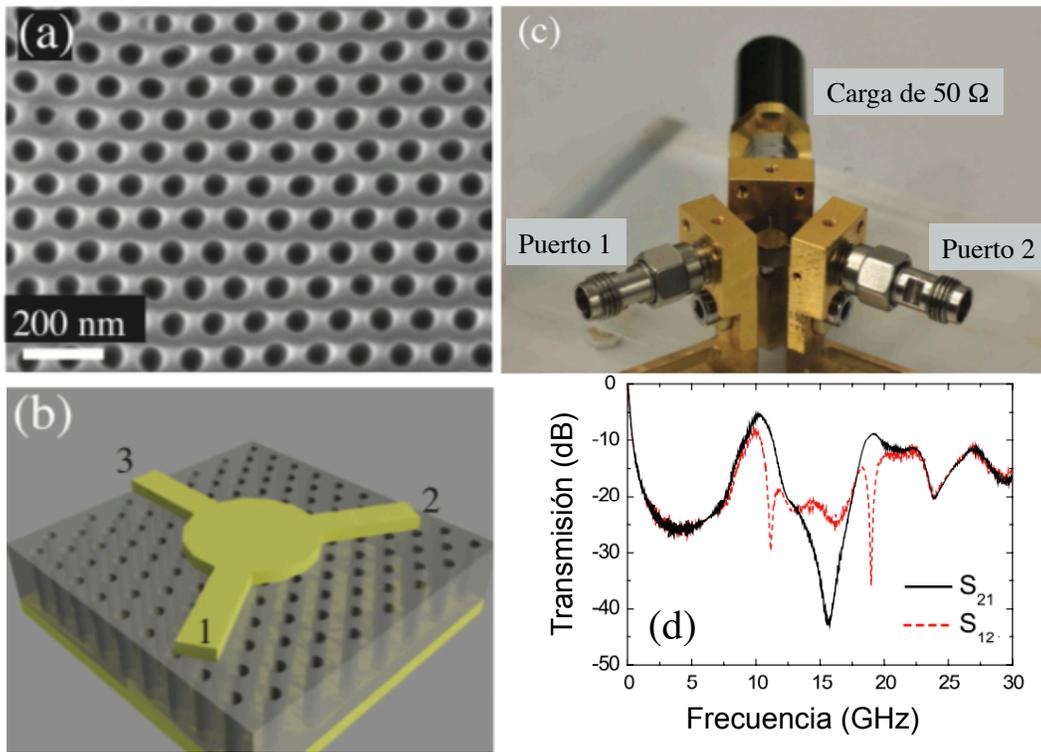
Por otra parte, estudios previos han demostrado que las redes de nanoalambres presentan fuertes picos de absorción en ausencia de un campo magnético aplicado en el rango de los gigahertz debido al fenómeno de la resonancia ferromagnética [13, 43]. La presencia de un pico de absorción a campo cero es el resultado de la componente de la magnetización en cada nanoalambre que es forzada a alinearse paralelamente a su eje en virtud de la anisotropía de la forma o magnetostática.

El rango de frecuencias de absorción accesible en redes de nanoalambres de aleaciones ferromagnéticas va desde 4 GHz para la aleación  $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}$  hasta 31 GHz para la aleación  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$ . Estos resultados confirman que al cambiar la composición de una aleación, el valor de la frecuencia de resonancia varía proporcionalmente a la magnetización de saturación. Esta propiedad es interesante para dispositivos como filtros de microondas que trabajan con un campo de polarización cero.

### 3.6.1 Dispositivos de hiperfrecuencias: circulador y filtro de banda periódica prohibida

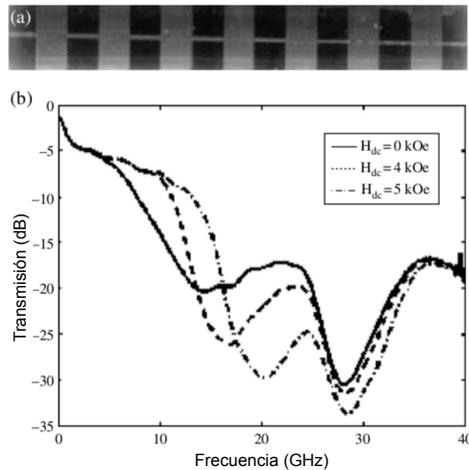
#### Circulador de señales microondas

Entre las diferentes clases de dispositivos de microondas en los que los nanoalambres magnéticos pueden tener un impacto significativo se encuentran los que requieren un funcionamiento no recíproco, como los circuladores y aisladores, en los que no hay alternativa a los materiales magnéticos y a los que funcionan campos pequeños o campo cero [1, 44, 45]. Los circuladores magnéticos generalmente se fabrican utilizando un disco de material de ferrita como parte activa y requiere el ensamblaje de imanes permanentes en ambas caras del disco para crear un campo magnético que fuerce a la magnetización a alinearse perpendicularmente. El reemplazo del disco de ferrita por un disco de nanoalambres magnéticos permite suprimir el uso de imanes permanentes masivos, ya que el material exhibe una magnetización remanente alineada naturalmente a lo largo del eje de los nanoalambres, que es perpendicular a la membrana nanoporosa. El uso de membranas nanoporosas de alúmina ha permitido fabricar circuladores a base de redes de nanoalambres cuyo rendimiento en cuanto a la reducción de pérdidas dieléctricas se ha mejorado significativamente. La Figura 3.18 (a) muestra una imagen SEM de la vista superior de una membrana de alúmina nanoporosa y la Figura 3.18 (b) muestra un diagrama esquemático de un circulador que consiste en disco metálico sobre una



**Figura 3.18:** (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de la vista superior de una membrana de alúmina con diámetro de poro de 50 nm y una porosidad del 20%. (b) representación esquemática del circulator de microondas, donde un disco metálico con tres puertos se evapora sobre una cara de la membrana: solo la región debajo del disco se llena de antemano con nanoalambres. (c) fotografía de un dispositivo real que tiene un puerto conectado a una carga de 50. (d) factores de transmisión de la señal de ida ( $S_{12}$ ) y regreso  $S_{21}$  medidos para un circulator de 3 mm basado en nanoalambres de NiFe embebidos en una membrana de alúmina porosa con porosidad  $P = 12\%$ . Los nanoalambres tienen una altura del 75% con respecto al espesor de la membrana. Figura adaptada de [45].

membrana porosa de alúmina. De esta manera, las dimensiones y el peso del circuito se reducen significativamente. La Figura 3.18 (c) muestra un circulator de tres puertos en geometría de línea de transmisión fabricado utilizando un sustrato magnético de nanoalambres en membrana de alúmina [45]. La Figura 3.18 (d) muestra el comportamiento de circulación de un dispositivo con un disco de 3 mm de diámetro y usando una red de nanoalambres de NiFe en el estado remanente después de la saturación en un campo aplicado paralelamente a los nanoalambres. La altura de los nanoalambres es el 75% del espesor de la membrana y las mediciones de los factores de transmisión de ida ( $S_{12}$ ) y regreso  $S_{21}$  muestran una diferencia muy importante a las frecuencias de operación de 11 GHz y 19 GHz, los cuales corresponden a dos modos de circulación distintos. El rendimiento del dispositivo es bueno, ya que se observan bajos niveles de pérdidas de inserción de -5 dB y -7 dB a las frecuencias de operación de 11 GHz y 19 GHz, respectivamente, mientras que en ambas bandas de frecuencia se observa un excelente aislamiento de entre 25 dB a 30 dB.



**Figura 3.19:** (a) Fotografía de la vista superior de la línea de transmisión depositada sobre una red de nanoalambres con patrón periódico como aplicación de un MPBG. (b) Espectro de transmisión de microondas medido bajo diferentes valores de campo estático aplicado en la dirección paralela a los nanoalambres de Py de un dispositivo MPBG; el parámetro de periodicidad es  $\approx 2 - 7\text{mm}$ . Figura adaptada de [46].

### Filtro de banda periódica prohibida

Muy recientemente se han fabricado materiales con banda periódica prohibida magnética (MPBG, por sus siglas en inglés) mediante el uso de redes de nanoalambres magnéticos dispuestos periódicamente en una membrana polimérica (ver Figura 3.19 (a)) [46]. Para este propósito, se han utilizado membranas nanoporosas con patrones creados solo en áreas seleccionadas. En este sistema, la banda prohibida se crea por un cambio periódico de la permeabilidad magnética de  $\mu = 1$  (membrana polimérica) a  $\mu \neq 1$  (membrana con nanoalambres). La Figura 3.19 (b) muestra la transmisión medida de un MPBG fabricado con nanoalambres de permaloy ( $\text{Py} = \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) con y sin un campo estático aplicado a lo largo del eje de los nanoalambres. Como se observa en la figura, se observan dos picos, donde el primero corresponde a la banda periódica prohibida, la cual varía con los parámetros geométricos de la estructura magnética [46]. Sin embargo, el fenómeno de la resonancia ferromagnética, presente de forma natural en materiales magnéticos y fuertemente dependiente del campo estático aplicado, brinda capacidades de ajuste adicionales en comparación con las estructuras de banda periódica prohibida clásicas obtenidas con materiales dieléctricos o metálicos.

## 3.7 Comentarios finales

En este capítulo se ha abordado uno de los temas centrales de la nanotecnología y sus aplicaciones en dispositivos espintrónicos y de hiper-frecuencias. Específicamente, el descubrimiento de fenómenos físicos como la magnetorresistencia gigante y la magnetorresistencia túnel, junto con el desarrollo de materiales novedosos en configuraciones

de multicapas confinadas en nanoestructuras cilíndricas alargadas como los nanoalambres, han contribuido de manera significativa al desarrollo de la espintrónica y tecnologías de almacenamiento de información de ultra-alta densidad desde finales del siglo pasado. Adicionalmente, el desarrollo de dispositivos con frecuencias de operación en el rango de los gigahertz para la absorción y propagación de señales electromagnéticas ha sido posible gracias a las propiedades de los nanoalambres ferromagnéticos a escalas muy reducidas. Los nanoalambres magnéticos son por consiguiente una opción viable e interesante para el progreso en tecnologías de espectro inalámbrico de mayor alcance para la transmisión ultra-rápida de datos tales como 5G y 6G. En conclusión, el aprovechamiento de las propiedades espintrónicas y electromagnéticas observables solo a escalas reducidas en los nanoalambres magnéticos, con microestructura y ordenamiento controlados, ha sido de crucial importancia para el desarrollo y concepción de nuevas tecnologías portátiles que son usadas de manera cotidiana hoy en día.

**Agradecimientos:** La realización de este trabajo ha sido apoyado por el proyecto No. IN106619 del Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT 2019.

## Bibliografía

- [1] L. Piraux, A. Encinas, L. Vila, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, M. Darques, F. Elhoussine y S. Michotte, “Magnetic and superconducting nanowires”, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 5, pp. 372–389, March 2005.
- [2] T. da Câmara Santa Clara Gomes, J. De La Torre Medina, M. Lemaitre y L. Piraux, “Magnetic and magnetoresistive properties of 3d interconnected nico nanowire networks”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, p. 466, 2016.
- [3] L. Piraux, “Magnetic nanowires”, *Applied Sciences*, vol. 10, no. 5, 2020.
- [4] J. de la Torre Medina, T. da Câmara Santa Clara Gomes, Y. G. Velázquez Galván y L. Piraux, “Large-scale 3-D interconnected Ni nanotube networks with controlled structural and magnetic properties”, *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, p. 14555, 2018.
- [5] J. De La Torre Medina, M. Darques, T. Blon, L. Piraux y A. Encinas, “Effects of layering on the magnetostatic interactions in microstructures of  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{Cu}$  nanowires”, *Physical Review B*, vol. 77, p. 014417, January 2008.
- [6] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien y P. C. Searson, “Tuning the properties of magnetic nanowires”, *IBM Journal of Research and Development*, vol. 49, no. 1, pp. 79-102, 2005.
- [7] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [8] B. D. Cullity y C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed., 2009.
- [9] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*. Elsevier Inc. 1998.

- [10] W. F. Brown, *Magnetostatic principles in ferromagnetism*. Amsterdam: Interscience Publishers, 1962.
- [11] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. New York: Clarendon Press, 2nd ed., 2000.
- [12] J. De la Torre Medina, “Anisotropía magnética y estados monodominio en redes de nanoalambres de cobalto”, Tesis de maestría, Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2005.
- [13] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen y U. Ebels, “Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance”, *Physical Review B*, vol. 63, p. 104415, February 2001.
- [14] U. Netzelmann, “Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes”, *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 4, pp. 1800-1807, 1990.
- [15] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, U. Ebels y I. Huynen, “Effect of dipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires”, *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pp. 6704-6706, 2001.
- [16] M. Darques, A. Encinas, L. Vila y L. Piraux, “Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited co nanowires induced by the solution pH”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 1411–1416, April 2004.
- [17] W. F. Brown, “Single-domain particles : New uses of old theorems”, *American Journal of Physics*, vol. 28, no. 6, pp. 542-551, 1960.
- [18] D. X. Chen, J. Brug y R. Goldfarb, “Demagnetizing factors for cylinders”, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 27, no. 4, pp. 3601-3619, 1991.
- [19] R. M. Charles, “Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach”, *Science*, vol. 266, no. 5193, pp. 1961-1966, 1994.
- [20] M. Vázquez, *Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications*. Cambridge-Waltham-Kidlington: Woodhead Publishing, 2005.
- [21] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang y C. L. Chien, “Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires”, *Science*, vol. 261, no. 5126, pp. 1316-1319, 1993.
- [22] J. L. Maurice, D. Imhoff, P. Etienne, O. Durand, S. Dubois, L. Piraux, J.-M. George, P. Galtier y A. Fert, “Microstructure of magnetic metallic superlattices grown by electrodeposition in membrane nanopores”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 184, pp. 1-18, 1998.
- [23] E. Araujo, A. Encinas, Y. Velázquez-Galván, J. M. Martínez-Huerta, G. Hamoir, E. Ferain y L. Piraux, “Artificially modified magnetic anisotropy in interconnected nanowire networks”, *Nanoscale*, vol. 7, pp. 1485-1490, 2015.
- [24] B. Dieny, R. B. Goldfarb y K. J. Lee, *Introduction to Magnetic Random-Access Memory*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 2017.

- [25] K. Hallet, “Magnetic and magneto-transport properties of 3d interconnected networks of ni/cu and nico/cu multilayered nanowires”, Tesis de maestría, Université catholique de Louvain, 2018.
- [26] L. Piraux, “Mapr2471: Transport phenomena in solids and nanostructures”, May 2018.
- [27] R. Ferré, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux y S. Dubois, “Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires”, *Physical Review B*, vol. 56, pp. 14066–14075, December 1997.
- [28] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices”, *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 2472–2475, November 1988.
- [29] A. Fert y L. Piraux, “Magnetic nanowires”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1, pp. 338-358, 1999.
- [30] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela y A. Fert, “Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires”, *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 19, pp. 2484-2486, 1994.
- [31] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin y J.-P. Ansermet, “Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers”, *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 23, pp. 3019-3021, 1994.
- [32] K. Liu, K. Nagodawithana, P. C. Searson y C. L. Chien, “Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered co/cu nanowires”, *Physical Review B*, vol. 51, pp. 7381–7384, March 1995.
- [33] T. Valet y A. Fert, “Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers”, *Physical Review B*, vol. 48, pp. 7099–7113, September 1993.
- [34] T. da Camara Santa Clara Gomes, F. Abreu Araujo y L. Piraux, “Making flexible spin caloritronic devices with interconnected nanowire networks”, *Science Advances*, vol. 5, no. 3, pp. 1-5, 2019.
- [35] F. Abreu Araujo, T. da Câmara Santa Clara Gomes y L. Piraux, “Magnetic control of flexible thermoelectric devices based on macroscopic 3d interconnected nanowire networks”, *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 8, p. 1800819, 2019.
- [36] E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov y P. R. LeClair, “Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. R109–R142, January 2003.
- [37] R. Meservey, P. M. Tedrow y P. Fulde, “Magnetic field splitting of the quasiparticle states in superconducting aluminum films”, *Physical Review Letters*, vol. 25, pp. 1270–1272, November 1970.
- [38] M. Julliere, “Tunneling between ferromagnetic films”, *Physics Letters A*, vol. 54, no. 3, pp. 225-226, 1975.

- [39] P. LeClair, *Fundamental aspects of spin polarized tunneling : magnetic tunnel junctions and spin filters*. Tesis de doctorado, Eindhoven University of Technology, 2002.
- [40] J. Nogués y I. K. Schuller, “Exchange bias”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203-232, 1999.
- [41] S. Gider, B.-U. Runge, A. C. Marley y S. S. P. Parkin, “The magnetic stability of spin-dependent tunneling devices”, *Science*, vol. 281, no. 5378, pp. 797-799, 1998.
- [42] S. Tehrani, B. Engel, J. Slaughter, E. Chen, M. DeHerrera, M. Durlam, P. Naji, R. Whig, J. Janesky y J. Calder, “Recent developments in magnetic tunnel junction mram”, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 36, no. 5, pp. 2752-2757, 2000.
- [43] G. Goglio, S. Pignard, A. Radulescu, L. Piraux, I. Huynen, D. Vanhoenacker y A. Vander Vorst, “Microwave properties of metallic nanowires”, *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 12, pp. 1769-1771, 1999.
- [44] A. Saïb, I. Huynen y D. Vanhoenacker *Proceedings of the 33th European Microwave Conference*, pp. 809-812, 2003.
- [45] M. Darques, J. D. la Torre Medina, L. Piraux, L. Cagnon y I. Huynen, “Microwave circulator based on ferromagnetic nanowires in an alumina template”, *Nanotechnology*, vol. 21, p. 145208, March 2010.
- [46] A. Saib, D. Vanhoenacker-Janvier, I. Huynen, A. Encinas, L. Piraux, E. Ferain, y R. Legras, “Magnetic photonic band-gap material at microwave frequencies based on ferromagnetic nanowires”, *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 12, pp. 2378-2380, 2003.

# Capítulo 4

## Diseño y caracterización de cerámicas piezo/ferroeléctricas

Armando Reyes Montero

*Instituto de Investigaciones en Materiales*

*Universidad Nacional Autónoma de México*

### 4.1 Resumen

En la actualidad, las cerámicas avanzadas han despertado un gran interés en la comunidad científica, motivado por sus importantes características que las proyectan hacia un sinnúmero de aplicaciones electrónicas. Dentro de esta generación de componentes, las electrocerámicas surgen como materiales capaces de “adaptarse” en un amplio intervalo de usos: eléctricas, magnéticas, ópticas, luminiscentes, biológicas o químicas. Sus excelentes propiedades eléctricas vienen impuestas por la estrecha relación que existe entre sus características estructurales y microestructurales, además de la manipulación directa de diversas variables (temperatura, presión y tiempo) usadas durante su procesado. Para el diseño y funcionalidad de estos materiales en sistemas eléctricos es indispensable considerar distintos aspectos: síntesis, sinterización, procesamiento y conformación del material. De acuerdo con este planteamiento, el estudio sistemático de las condiciones empleadas para cada etapa permitirá determinar la metodología adecuada para el desarrollo del material. Esto, a su vez, permitirá establecer una relación entre el método de obtención, la estructura y las propiedades de los compuestos elaborados, de tal forma que permita proyectarlos hacia futuras aplicaciones electrónicas. El motivo de este trabajo es presentar distintas variables que resultan importantes para el diseño de materiales cerámicos con características piezo/ferroeléctricas.

## 4.2 Introducción

Desde tiempos remotos, la creación y uso de diferentes materiales para la construcción, la caza y la vivienda han contribuido al desarrollo de varias civilizaciones. En este sentido, los materiales cerámicos han demostrado ser elementos significativos vinculados con el origen y progreso de distintos pueblos. Con el paso del tiempo, la evolución de los métodos y optimización de procesos se ha logrado mejorar sus diferentes características físicas y químicas, traduciéndose en la generación de cerámicas avanzadas. Una parte de este conjunto de materiales cerámicos optimizados son las electrocerámicas. Estos materiales han despertado un gran interés en la comunidad científica derivado de sus importantes características eléctricas, ópticas, magnéticas, luminiscentes y biológicas. La necesidad por crear instrumentos que permitan nuevas formas de producir energía, al mismo tiempo de hacer más eficiente la transferencia de información, ha promovido el uso de plomo en distintos elementos electrónicos producto de sus eficientes características técnicas. Sin embargo, derivado de su elevada toxicidad, distintas legislaciones vigentes (WEEE, RoHs)<sup>1</sup> ha limitado el uso de ellos, por lo que la búsqueda de soluciones sólidas alternas resulta importante. En la búsqueda de establecer condiciones que permitan desarrollar materiales alternativos, los materiales electrocerámicos relacionan tres aspectos fundamentales: la estructura cristalina, la morfología y el tamaño de grano. Asimismo, las diversas variables usadas durante el procesado del material modifican de forma directa su respuesta final. Estas características son de gran importancia para el diseño de un material.

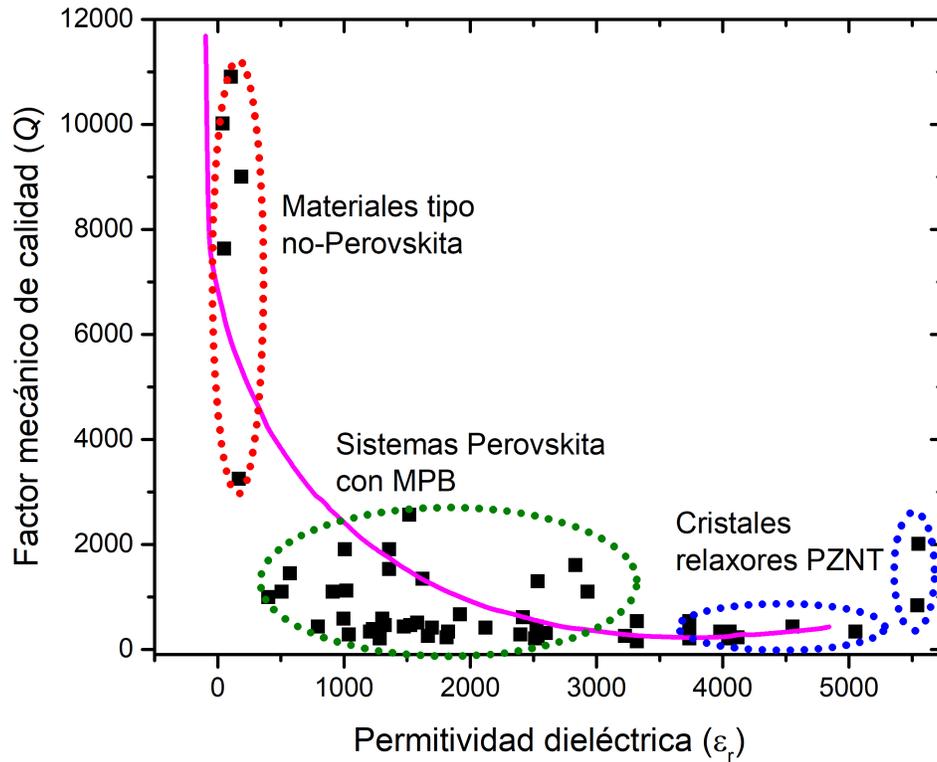
## 4.3 Conceptos básicos

### 4.3.1 Estructura cristalina: la Perovskita

La estructura perovskita, en materiales electrocerámicos, toma un lugar muy importante en el diseño de elementos dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos. La manipulación directa de sus especies químicas permite crear una amplia gama de fases cristalinas. Esto facilitará el proceso de polarización y modificará la temperatura de transición entre fases. En términos mecánicos, medido a través del factor mecánico de calidad (Q), la estructura perovskita a razón de la permitividad dieléctrica (tendencia de un material a polarizarse) (Figura 4.1).

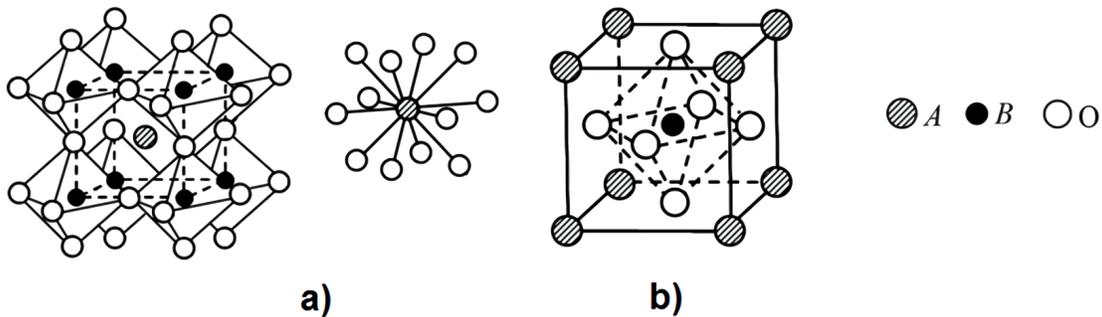
---

<sup>1</sup>WEEE (Waste from electrical and electronic equipment), RoHS (Restriction of Hazardous Substances).



**Figura 4.1:** Comparativa del factor Q con respecto a la permitividad dieléctrica en distintos materiales electrocerámicos [1].

En su forma ideal,  $ABO_3$ , las perovskitas presentan una estructura cúbica  $Pm3m$ . Los cationes B (más pequeños) se localizan en el centro de un octaedro formado por oxígenos. Cada octaedro  $BO_6$  comparte una esquina con otras unidades  $BO_6$ , estableciendo un arreglo tridimensional. Los cationes A, por otra parte, se sitúan al centro de la celda, estando en coordinación con 12 átomos de oxígeno (Figura 4.2).



**Figura 4.2:** Representación estructural de la perovskita: a) catión A al centro, b) catión B al centro.

La estructura se caracteriza por tener una amplia flexibilidad, lo que le permite sustituir las posiciones A y/o B mediante la introducción de varios elementos con distintos

tamaños. Este efecto genera distorsiones en el octaedro, o bien la introducción de sitios vacantes. La relación que tenga la estabilidad del sistema, con respecto al tamaño de las diferentes especies incluidas, se determinará mediante el empleo del factor de tolerancia  $t$ , conforme a la siguiente expresión [2]:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (4.1)$$

donde:  $r_a, r_b$  y  $r_o$  corresponden a los radios iónicos de cada átomo.

El factor de tolerancia define hasta qué punto es posible variar el tamaño de los iones, de manera que resulte tolerable para la conformación de la estructura cristalina.  $t=1$  representa el empaquetamiento compacto correspondiente a una estructura cúbica. Cuando  $t < 1$ , el tamaño de la celda se rige por los iones del sitio-B dando paso a que los iones del sitio A tengan mucho mayor espacio para vibrar, mientras que con  $t > 1$  sucede lo contrario. En muchos casos, el factor de tolerancia tiene un significado complejo, ya que hace referencia a la distorsión de la celda, los esfuerzos mecánicos-eléctricos aplicados, y el cambio en la inclinación de los octaedros [2–4]. Como respuesta a esto, las características estructurales y eléctricas del material se ven afectadas ampliamente.

En la actualidad son varias las familias de materiales “alternativos” que presentan propiedades semejantes a las de materiales base plomo. El  $BaTiO_3$  (BT),  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  (BNT),  $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$  (BKT),  $KNbO_3$  (KN), (K,Na)  $NbO_3$  (KNN), que han sido propuestos como sistemas sustitutos [1, 5–7] a los empleados actualmente. Esto se debe a que la tolerancia que tienen al ser modificados estructuralmente les otorga valores de permitividad dieléctrica, de coeficiente piezo/ferroeléctricos y factores electromecánicos de acople similares (y en ocasiones mayores) a los que contienen plomo (Figura 4.2). La versatilidad que brindan estos “camaleones inorgánicos” (también llamadas así las perovskitas) no solo hace referencia a la calidad de sus propiedades eléctricas, sino que también contempla otra serie características físicas que les propicie una amplia gama funcional (magnéticas, ópticas, térmicas, etc.) con respecto a su temperatura de transición [2, 4]. Conforme a esto, la simetría cristalina tiene una fuerte dependencia con respecto a la temperatura que se someta el sistema. Esto producirá una (o varias) transformación(es) de fase (cúbica-tetragonal-ortorrómbica-romboédrico-monoclínica) en donde las estructuras con una menor simetría se vuelven más estables.

### 4.3.2 Propiedades eléctricas

#### Dieléctricos

Conocidos también como materiales aislantes, los materiales dieléctricos se caracterizan por no presentar una conductividad de largo alcance. Este tipo de materiales no poseen electrones libres en su estructura y sus elementos o moléculas les permiten ser o no polares. Los diferentes materiales que se usan como elementos dieléctricos tienen diversos grados de permitividad: la capacidad para establecer un campo eléctrico en material. Un elemento dieléctrico actúa como un capacitor. La capacitancia ( $C_0$ ) que tiene un

capacitor de placas paralelas, con una sección de área ( $A$ ), separada una distancia ( $d$ ), y vacío entre sus placas, se define por la ecuación:

$$C_0 = \epsilon_0 \left( \frac{A}{d} \right), \quad (4.2)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío ( $8.85418 \times 10^{-12} C^2/Nm^2$ ).

Al colocar un material dieléctrico entre las placas del capacitor, la capacitancia de este elemento ( $C_E$ ) aumenta en función al grado de polarización que tenga el material. De esta forma, la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) de un dieléctrico se define como el aumento proporcional que tenga  $C_E$  frente a  $C_0$ .

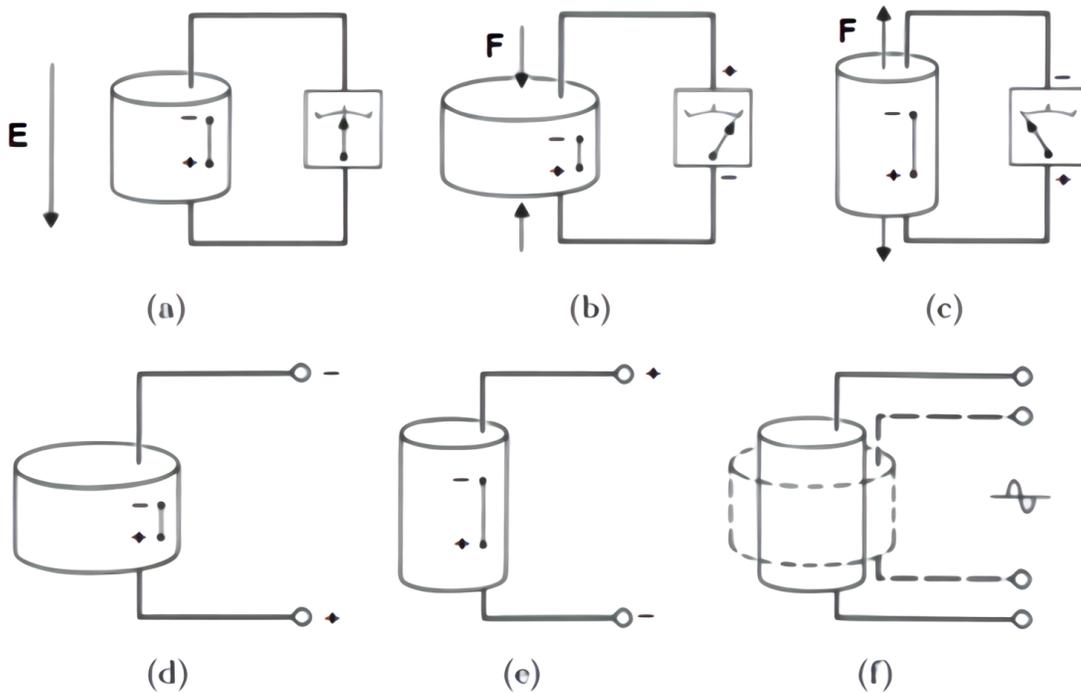
$$\epsilon_r = \frac{C_E}{C_0}. \quad (4.3)$$

La mayoría de los sólidos iónicos tienen una  $\epsilon_r$  entre 1 y 10, mientras que algunos materiales piezoeléctricos, ferroeléctricos y relaxores poseen valores de  $\epsilon_r \sim 10^3 - 10^4$ .

### Piezoeléctricos

Descubierto de forma alterna el efecto piroeléctrico (la capacidad de generar un voltaje a medida que se calienta un material), la piezoelectricidad fue una propiedad muy importante en el desarrollo tecnológico durante la Segunda Guerra Mundial.

La Figura 4.3 muestra los dos efectos generados en los materiales piezoeléctricos. En el efecto directo (o generador) una carga eléctrica es producida debido a un esfuerzo mecánico: compresión o elongación. El efecto inverso (o motor) se asocia a una deformación que sucede en el material bajo la acción de un campo eléctrico en corriente directa (DC) o alterna (AC).



**Figura 4.3:** Efecto piezoeléctrico directo: (a) material polarizado, (b) presión, (c) tensión. Efecto piezoeléctrico inverso: (d) y (e) corriente directa, (f) corriente alterna.

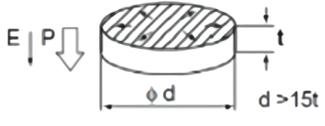
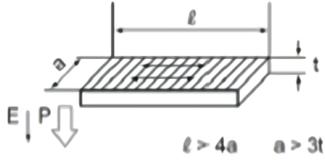
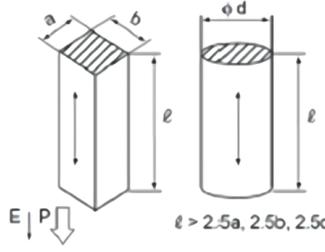
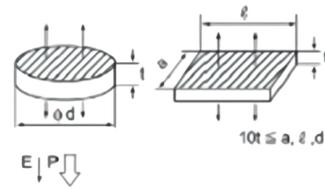
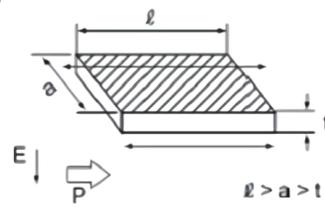
Existen elementos de simetría característicos de los materiales electrocerámicos (Figura 4.4). De un total de 32 grupos puntuales, 21 no poseen un centro de simetría; de los cuales, 20 son considerados como piezoeléctricos y, solo 10 de ellos, piroeléctricos y ferroeléctricos. El grupo 432 resulta ser una excepción [8].

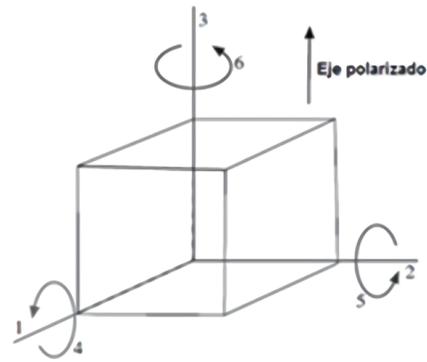
Polaridad	Simetría	Sistema cristalino										
		Cúbico		Hexagonal		Tetragonal		Romboedral		Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico
No polar (22)	Centro simétrico (11)	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}$	6 $/mmm$	6 $/mm$	4 $/mmm$	6 $/m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	$mmm$	$2/m$	$\bar{1}$
	No centro simétrico (21)	432	23	622	$\bar{6}$	422	$\bar{4}$	32		222		
Polar (10)				$6mm$	6	$4mm$	4	$3m$	3	$mm2$	2 $m$	1

**Figura 4.4:** Clasificación cristalina de acuerdo con la simetría y polaridad del material[8].

El efecto piezoeléctrico puede presentarse en diferentes direcciones, tomando como referencia el eje polarizado. Para el cálculo de los diferentes parámetros se requiere el

procesado de materiales cerámicos con diferentes geometrías (Figura 4.5). Cabe resaltar que la dimensión que tenga la muestra estará en función de la aplicación para la que se requiera utilizar.

Modo de vibración	Forma/Modo de vibración
Radial	
Longitudinal (eje 1)	
Longitudinal (eje 3)	
Espesor	
Cizalla	



**Figura 4.5:** Geometrías necesarias para el cálculo de los diferentes parámetros piezoeléctricos (IEEE standard) [9].

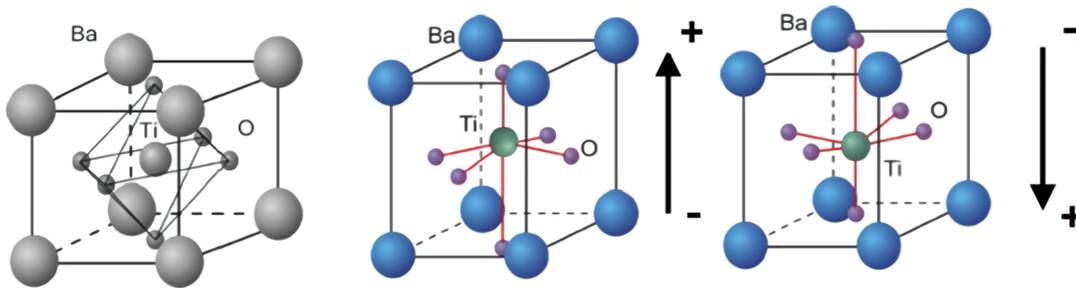
El desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa a través de una serie de parámetros [10] que describen la eficiencia que los materiales poseen en realizar la conversión de energía mecánica en eléctrica o viceversa. Estos valores piezoeléctricos se encuentran relacionados con las propiedades particulares de cada material: la composición química y estructura cristalina. Asimismo, el proceso de polarización<sup>2</sup> jugará un

<sup>2</sup> El proceso de polarización se basa en una distribución de cargas en el material bajo la acción

papel determinante en la “activación” eléctrica de la cerámica. El tiempo que dure un material polarizado estará en función de las condiciones de operación a las que esté sujeto.

### Ferroeléctricos

Con el descubrimiento de la ferroelectricidad [11] son varios los avances tecnológicos en el desarrollo de nuevos materiales [12]. Se denominan ferroeléctricos a aquellos materiales que presentan un momento dipolar, y que este puede ser orientado mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. La dirección del dipolo estará promovida por la capacidad que el átomo central, de cada celda unitaria, tenga para orientarse de cierta manera en relación con la energía suministrada al sistema (Figura 4.6). El desplazamiento del átomo es alrededor de  $0.01 \text{ \AA}$  y, aunque por muy mínimo que resulte este movimiento, al considerar la gran cantidad de celdas unitarias por centímetro cúbico existentes, el resultado es suficiente para que el material tenga una aplicación práctica.



**Figura 4.6:** Efecto ferroeléctrico en una celda unitaria de  $BaTiO_3$  promovido por la dirección de polarización.

La ferroelectricidad se deriva de tres diferentes fenómenos:

- Distorsión de la red cristalina.
- Los giros de los octaedros.
- El tamaño de los cationes que forman parte de la red cristalográfica.

El mecanismo que siguen los dominios ferroeléctricos al aplicar un campo eléctrico externo se describe mediante un ciclo ferroeléctrico [11] (Figura 4.7). Los materiales ferroeléctricos tienen la capacidad de retener información en su estructura cristalina, y al poseer dos estados termodinámicos equivalentes pueden cambiar el sentido en el que está dirigido el dipolo. La polarización neta del material dependerá de la diferencia que exista entre los volúmenes de las diferentes regiones de dominios.

---

de un campo eléctrico. En materiales electrocerámicos este fenómeno distorsiona la red cristalina del material.

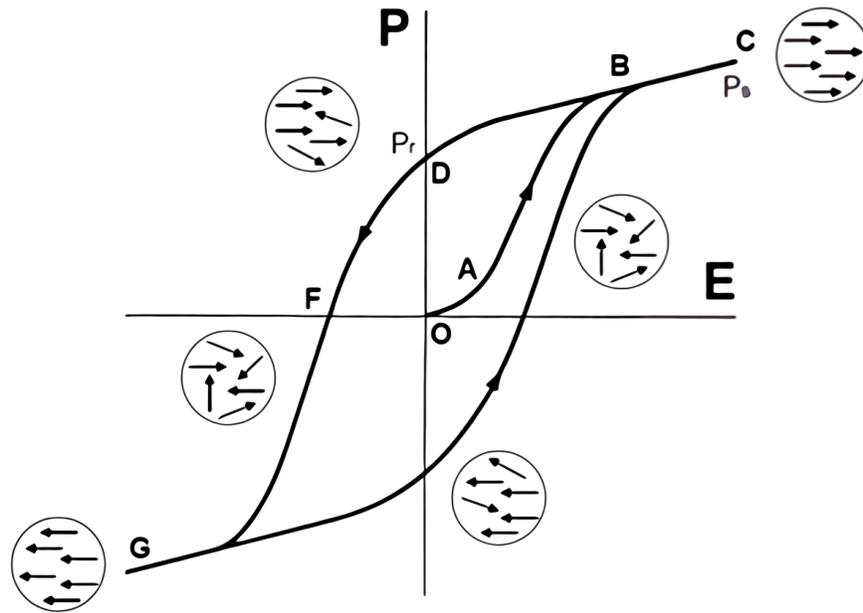
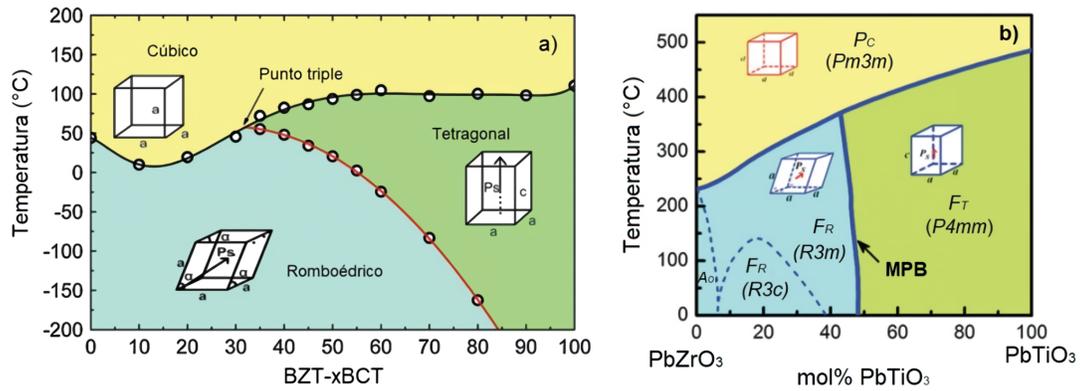


Figura 4.7: Ciclo de histéresis ferroeléctrica.

### Solución sólida: el desarrollo de un material cerámico avanzado

Diversos sistemas electrocerámicos han sido estudiados durante los últimos años. Muchos de ellos analizan la modificación de la estructura y microestructura, además de los efectos que tienen los diferentes métodos empleados para su obtención. En un primer intento, la incorporación de iones dentro de la red cristalográfica inicial ha demostrado tener un desempeño óptimo en la respuesta eléctrica del material. Sin embargo, resulta indispensable conocer cuáles son los fenómenos, promovidos por estos elementos, que favorecen al mejoramiento del rendimiento eléctrico del material. La transición de fases provoca la inestabilidad del estado de polarización [13], de modo que la dirección, en la que se orientan los dominios, puede ser manipulada fácilmente mediante la acción de un campo eléctrico externo o bajo la acción de un esfuerzo mecánico [14, 15]. Esta región también es conocida como una transición de fase morfotrópica (MPB) con respecto a composición, mientras que si la transición es con respecto a temperatura se denomina transición de fase polimórfica (PPT) [10, 13]. La coexistencia de fases polares promoverá una mejora en las propiedades eléctricas del material.



**Figura 4.8:** Diagrama de fases para sistemas pseudobinarios: (a) BCT-BZT [13] [16] y (b) PZ-PT [10].

El diagrama de fases construido para el BZT-xBCT muestra las diferentes estructuras que conforman la solución sólida (Figura 4.8(a)). La región de la MPB comienza desde un punto triclinico (cúbico (C) - tetragonal (T) – romboédrico (R)) aproximadamente a 50 °C y separa las fases ferroeléctricas R-T conforme se modifica la composición y temperatura del sistema. Esta misma coexistencia entre puntos C-R-T se observa en muchos sistemas altamente ferroeléctricos y piezoeléctricos basados en plomo: PZT (Figura 4.8(b)).

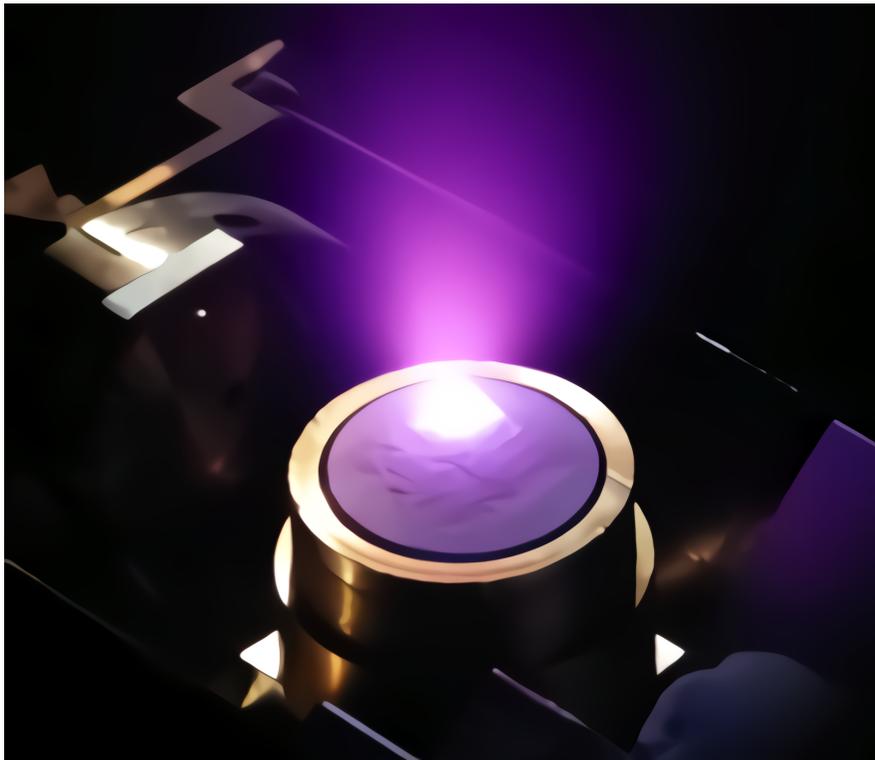
El límite de grano es una característica indispensable en las propiedades finales del material electrocerámico. Un material cerámico con un tamaño de grano fino posee una mayor resistencia. Este tipo de grano reduce los esfuerzos que se desarrollan en los bordes, producto de la expansión y contracción anisotrópica. Además, los mecanismos internos asociados al incremento de las propiedades eléctricas, con respecto al tamaño de grano, están atribuidos a los cambios en la estructura de dominios producidos por granos finos y gruesos [17].

### Miniaturización de elementos

La miniaturización de los materiales electrocerámicos es otra característica importante por trabajar para la generación de diversos dispositivos electrónicos. A la fecha, los tamaños de grano obtenido en este tipo de materiales no han sido optimizados conforme a los márgenes de la tendencia actual. Por lo tanto, resulta indispensable diseñar varias estrategias que permitan reducir las temperaturas de síntesis y de sinterización sin dejar de lado las propiedades eléctricas del material. Como una alternativa, el uso de métodos alternativos de síntesis y conformación entregan resultados interesantes.

La técnica de ablación láser para el depósito de películas delgadas (*pulsed laser deposition*, PLD) consiste en utilizar un láser de alta potencia para generar plasma a partir de un blanco del material a depositar [18]. Si el plasma se produce dentro de un reactor de vacío, este se expande haciendo posible el depósito del material sobre un sustrato que se coloca dentro del reactor (Figura 4.9). Esta técnica de depósito ha mostrado un

gran desarrollo en los últimos veinte años, especialmente por las ventajas que ofrece la misma. Entre estas se encuentra la flexibilidad de combinación con otras técnicas de depósito, la presencia de especies energéticas para crecer el material y que bajo ciertas condiciones la película depositada posee la misma composición química que el blanco (transferencia congruente)[18]. PLD es una técnica desarrollada para el crecimiento de capas delgadas. Su alto grado de reproducibilidad estequiométrica, además de su versatilidad, hace de esta técnica una de las más completas en la producción de materiales electrocerámicos. Además, con la variación de funciones es posible la generación de nanotubos ordenados [19].



**Figura 4.9:** Generación de plasma por PLD.

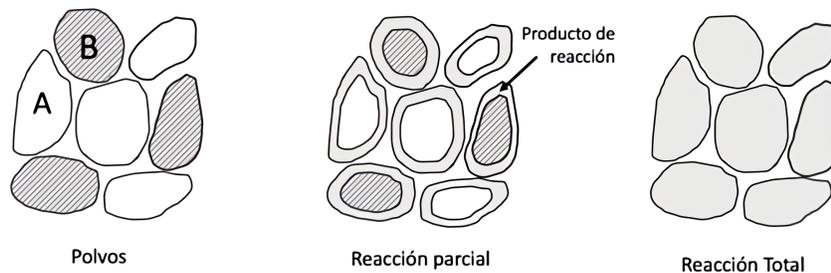
### Metodología experimental

Los métodos empleados en la creación de materiales cerámicos, así como las diferentes variables usadas durante el procesamiento de estos, son parte fundamental en la generación de materiales específicos. En esta etapa, los átomos constituyentes de la red se redistribuyen de tal forma que buscan minimizar la energía libre del sistema mediante distintos procesos: el movimiento considerable de iones, su difusión para formar nuevas fases, la minimización de la superficie interna y un aumento en el tamaño de grano. Asimismo, la generación del material debe de ser uniforme y con variaciones mínimas, de modo que la fabricación de piezas no se vea afectada por distorsiones del material. Por eso, es necesario garantizar la reproducibilidad del método a partir de variaciones

mínimas en la densidad del cuerpo verde, usando diferentes procesos de molienda. A continuación se presentan dos métodos de síntesis empleados para la generación de materiales electrocerámicos: estado sólido y método Pechini (método en vía húmeda).

### Estado sólido (método cerámico)

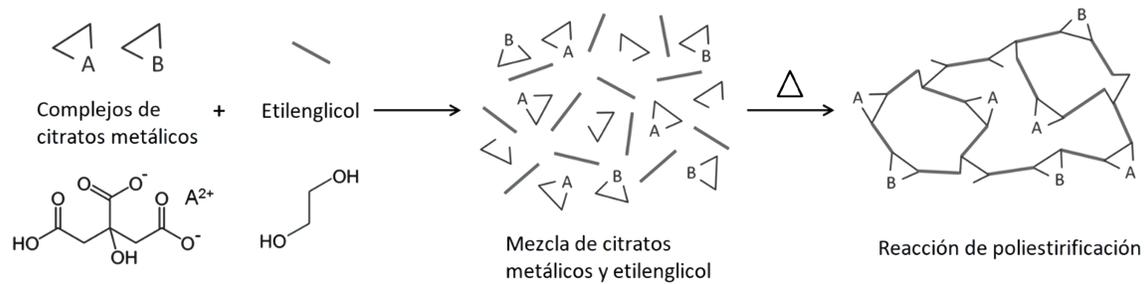
El método “tradicional” empleado para la obtención de materiales cerámicos policristalinos es el denominado estado sólido [20]. Este involucra la reacción directa de sus componentes utilizando elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo, haciendo que la difusión de sus especies químicas ocurra de manera lenta (Figura 4.10). Derivado de su simplicidad para la preparación de óxidos mixtos, el método cerámico resulta ser un proceso idóneo; sin embargo, al no otorgar un gran control estequiométrico ni homogeneidad en el tamaño de grano, y promover la creación de fases secundarias, el polvo cerámico obtenido puede presentar bajos rendimientos en sus características mecánicas y eléctricas finales.



**Figura 4.10:** Representación de la síntesis por estado sólido en mediante la mezcla de óxidos [21].

### Método Pechini

El método Pechini [22] es una variante del método sol-gel. Su finalidad se basa en la disolución de los iones metálicos presentes en una solución. Este proceso promueve la formación de complejos metálicos entre ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos que contienen uno o más grupos hidroxílicos (por ejemplo, el ácido cítrico) y cationes metálicos. Con ayuda de un alcohol polifuncional (como el etilenglicol) se crea una resina polimérica donde el ácido cítrico es usado como agente quelante y el etilenglicol para gelar. Cuando se calienta ocurre la poliesterificación y remoción del exceso de líquido, dando como resultado una distribución homogénea de iones metálicos a través de la matriz orgánica (resina polimérica) (Figura 4.11). Esta resina recibe un tratamiento térmico para descomponer sus constituyentes orgánicos y finalmente se calcina para producir el polvo cerámico.



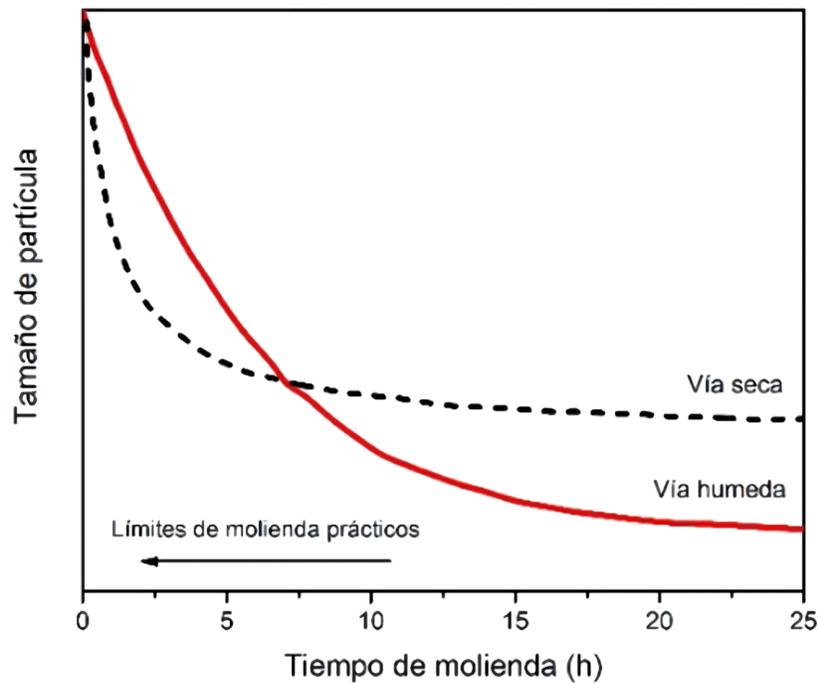
**Figura 4.11:** Representación de la reacción por el método Pechini.

### Otras características importantes para el diseño de materiales electrocerámicos

Los polvos cerámicos obtenidos a partir del proceso de síntesis están conformados por partículas o aglomerados de ellas. Usualmente, las partículas son cristales imperfectos que presentan una estructura tipo “mosaico” constituida por un agregado de pequeños monocristales. Estos cristalitos, a su vez, se pueden organizar de manera cooperativa y sistemática generando monocristales o policristales (si es que estos están dispersos al azar). Por otro lado, la energía superficial de la partícula juega un papel determinante en el comportamiento del polvo cerámico. Esta relaciona la energía de agregación requerida para producir un cristal a través de la combinación ordenada de muchos átomos [23]. Al reducir el tamaño de partícula mediante el método adecuado de síntesis o procesado, el área superficial aumenta beneficiando directamente al conformado y sinterizado del material electrocerámico.

### Procesamiento del polvo cerámico: molienda y conformación

La homogeneización y disminución del tamaño de grano obtenido, posterior al proceso de síntesis del material, se logra a través de la molienda mecánica [24]. Es en esta etapa donde el uso de un medio de trituración adecuado, además de solventes orgánicos, facilita la dispersión del polvo cerámico, mejorando así la eficiencia del proceso y facilitando la conformación subsecuente de este (Figura 4.12).



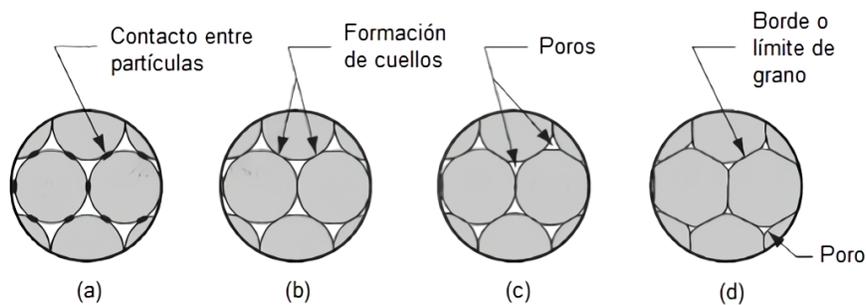
**Figura 4.12:** Distribución del tamaño con respecto al tiempo para dos diferentes modos de molienda (en molino de bolas).

Durante el proceso de molienda los esfuerzos mecánicos conducen hacia deformaciones elásticas e inelásticas, y si estas son excedidas, a la fractura del material. La energía mecánica suministrada a la partícula es usada no solo para crear nuevas superficies, sino también para producir otros cambios físicos: el incremento en la temperatura del sistema o el reordenamiento de la red cristalográfica. Las variaciones en las propiedades químicas pueden llegar a ocurrir, bajo el efecto de una vigorosa molienda prolongada. Existen equipos que proporcionan una gran cantidad de energía al sistema mediante una óptima operación. Los molinos de bolas o planetarios, resultan ser el medio convencional más adecuado para el tratamiento de los polvos cerámicos. La selección de un método de conformado dependerá de la cantidad de piezas a producir, de la geometría y homogeneidad requerida, además de la reproducibilidad que tenga el proceso. El prensado axial es la técnica más usada en la industria debido a la fácil automatización del proceso y sus altas velocidades de producción. Su objetivo principal se enfoca en la distribución uniforme del polvo en una muestra cerámica, mediante el empleo de una presión suficientemente alta que permita compactar y generar una unidad de dimensiones definidas. Algunos de los defectos más frecuentes de este proceso (alabeado y formación de grietas) están relacionados con imperfecciones que tenga el molde utilizado durante el proceso (llenado imperfecto o desgaste de este) [24].

### Sinterización

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico usado para enlazar partículas diversas, con el objetivo de transformarlas en un producto denso. Esta técnica está gobernada por procesos de difusión en donde participan tres fenómenos básicos (Figura 4.13): la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de granos. Cada etapa se distingue por una densidad, la cual se ve modificada por la microestructura del material [25]. En este mismo sentido, los materiales policristalinos se sinterizan mediante mecanismos de transporte de masa, el cual sucede de regiones con mayor potencial químico hacia menores. Las etapas del proceso de sinterización son:

- Inicial: Consiste en un crecimiento rápido de cuellos entre las partículas y un aumento de la resistencia del cuerpo verde durante el calentamiento. En un material cristalino crece una frontera de grano para sustituir la interfaz inicial sólido-vapor existente.
- Intermedia: El área superficial disminuye debido a la difusión de átomos desde las fronteras de grano recién formadas hacia la superficie del poro. Un proceso lento en la densificación y contracción del poro son procesos característicos de esta etapa.
- Final: La densificación del material se lleva a cabo por la eliminación de poros cerrados o no conectados y por el crecimiento de grano.



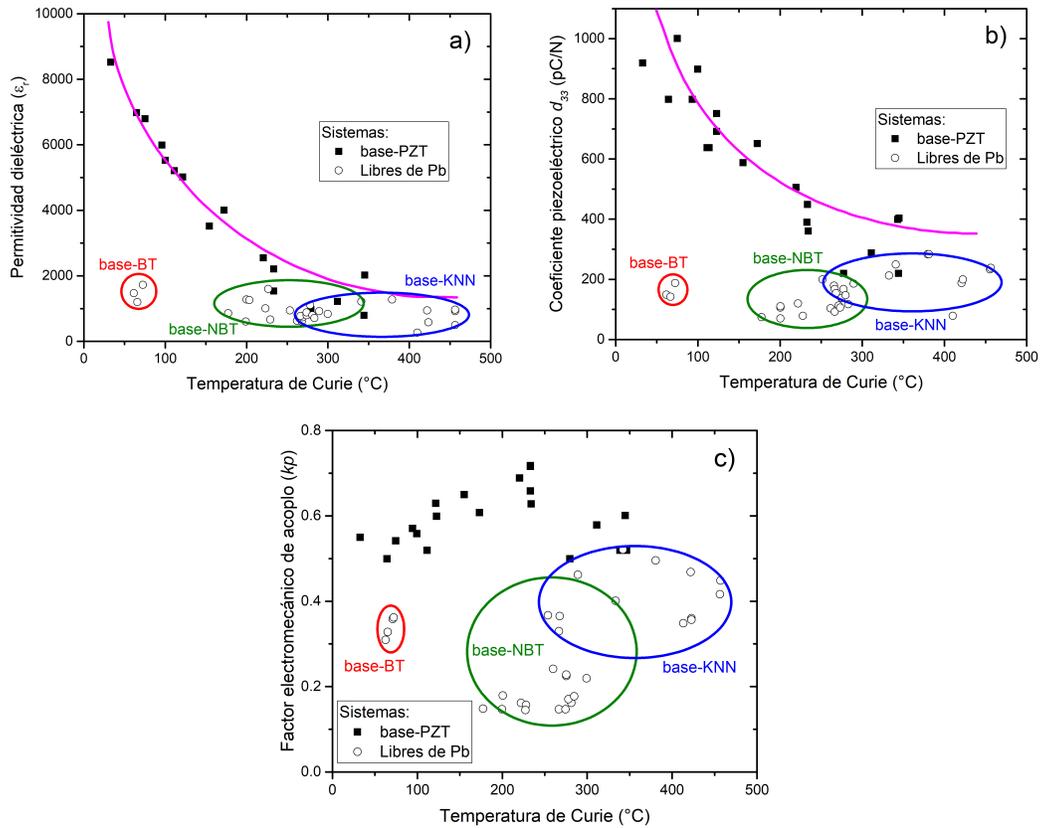
**Figura 4.13:** Etapas del proceso de sinterizado: (a) contacto entre partículas, (b) formación de cuellos, (c) reducción del tamaño de poros, (d) crecimiento de los bordes de grano.

La velocidad con la que suceda el proceso de sinterizado será influida por diversos aspectos (composición, tamaño de partícula, atmósfera, tiempo, temperatura y velocidad del calentamiento) denotando, en gran medida, las características físicas finales del material conformado.

### Propiedades eléctricas finales

Parte esencial del desarrollo e investigación de materiales electrocerámicos comprende la aplicación de estos. Su uso estará determinado por las propiedades fisicoquímicas

presentes. En particular, para materiales piezo/ferroeléctricos libres de plomo es posible tener un amplio intervalo de funcionamiento, dependiendo de coeficientes particulares en un intervalo de temperaturas (Figura 4.14).

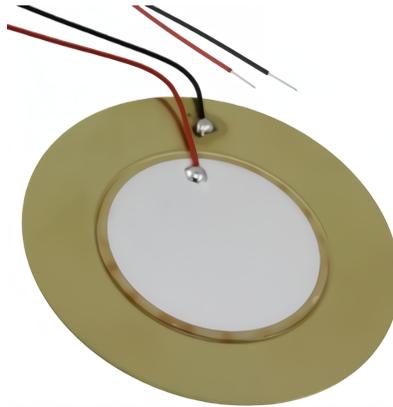


**Figura 4.14:** Valores de permitividad dieléctrica (a), coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  (b) y factor electromecánico de acoplo  $k_p$  (c), calculados a temperatura ambiente, en función de su temperatura de Curie [5].

Las electrocerámicas resultan ser elementos multidisciplinarios involucrando diferentes áreas de investigación, permitiendo el desarrollo de elementos funcionales en diversas aplicaciones tecnológicas modernas. Uno de los campos con mayor auge para el uso de este tipo son los dispositivos electrónicos. Biosensores, generadores de energía, actuadores, posicionadores, sensores de alta precisión, etc., son algunas de las aplicaciones con mayor uso de materiales piezo/ferroeléctricos. La preparación y uso, tanto en película delgada como material conformado, le otorgan características que las proyectan hacia un sinnúmero de actividades. Además, la facilidad de usar estos materiales, en condiciones ambientales/climatológicas adversas, les confiere características de bajo desgaste frente a la corrosión.

### Un caso de estudio: un piso piezoeléctrico

Se desarrolló un piso piezoeléctrico mediante el empleo de materiales cerámicos libres de plomo:  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$  (BCTZ). En específico, esta composición permitió aprovechar la mayor capacidad de las propiedades eléctricas generadas. Los sensores generados (buzzers) (Figura 4.15) se colocaron entre electrodos de latón o cobre, formando una pieza con un espesor aproximado de 5 mm. El efecto piezoeléctrico directo es el principio utilizado para este caso, ya que al someter a una presión constante de los elementos piezoeléctricos, la energía generada será almacenada para ser liberada posteriormente.



**Figura 4.15:** Buzzer cerámico con materiales BCTZ.

La respuesta eléctrica que tienen estos materiales se comparó con la obtenida por un piezoeléctrico base plomo. Fue posible generar, en la cerámica base plomo, un valor aproximado de 5V en comparación a los 2V generado por el cerámico BCTZ. Sin embargo, la eficiencia que tenga el dispositivo estará en función, también, del diseño que tenga el circuito electrónico. Este será el encargado de rectificar, filtrar y almacenar el voltaje generado por el elemento cerámico. La generación de un voltaje en elemento piezoeléctrico por si solo no tiene una utilidad en la generación de energía, puesto que la deformación de este debe ser de manera constante. Con la rectificación de la señal eléctrica, su filtrado y la reducción de esta, se tiene un voltaje constante, el cual puede ser almacenado dentro de una batería para su posterior liberación. La elección de materiales para la conformación del piso piezoeléctrico es otra variable que debe de ser tomada en cuenta. A pesar de que las electrocerámicas se distinguen por ser muy frágiles, el diseño del piso necesariamente considera unas almohadillas o que el material electrocerámico sea embebido. Esto permitirá que la piezo/ferroeléctrica pueda funcionar sin ocasionar fractura alguna.

## 4.4 Comentarios finales

El diseño de materiales electrocerámicos comprende diferentes etapas y condiciones: síntesis, caracterización, procesamiento y sinterización, además de la aplicación de estos en su parte final. Para ello, es importante tomar en cuenta distintas variables que le conferirán características específicas al material. Si bien es cierto que aún no existe algún material libre de plomo que asemeje a todas las características de los base plomo, la formación de soluciones sólidas es una alternativa para poder generar “candidatos” efectivos. Más aún, las nuevas tecnologías y la tendencia por la miniaturización ofrecen una nueva puerta abierta para la producción de nuevos elementos. Con ello, el diseño de materiales piezo/ferroeléctricos comprenderá no solo las características intrínsecas del material, sino una optimización de sus propiedades extrínsecas a fin de hacer frente a nuevos retos.

## Bibliografía

- [1] M. D. Maeder, D. Damjanovic y N. Setter, “Lead free piezoelectric materials”, *Journal of Electroceramics*, vol. 19, pp. 111–124, 2004.
- [2] V. Fedorov, *Perovskites en Ceramics Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [3] C. B. Carter y M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York: Springer Science + Business Media, 2007.
- [4] A. S. Bhalla, R. Guo y R. Roy, “The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology”, *Materials Research Innovations*, vol. 4, pp. 3–26, 2000.
- [5] T. R. Shrout y S. J. Zhang, “Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for pzt”, *Journal of Electroceramics*, vol. 19, pp. 111–124, 2007.
- [6] T. Takenaka y H. Nagata, “Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 2693–27000, 2005.
- [7] P. K. Panda, “Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials”, *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 5049–5062, 2009.
- [8] A. L. Kholkin, N. A. Pertsev y A. V. Goltsev, Crystal Symmetry, *en Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducers Applications*. New York: Springer.
- [9] “ISO Piezoelectricity”, standard, ANSI/IEEEStd-176, 1987.
- [10] B. Jaffe, W. R. Cook y H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971.
- [11] G. H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: history and technology”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 797–818, 1999.
- [12] “K. Uchino, *Ferroelectric Devices*”, Marcel Dekker, Inc, 2000.

- [13] W. Liu, W. Liu y X. Ren, “Large piezoelectric effect in pb-free ceramics”, *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 257602, 2009.
- [14] H. X. Fu y R. E. Cohen, “Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics”, *Nature*, vol. 403, pp. 281–283, 2000.
- [15] M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann y Z. Wu, “Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics”, *Nature*, vol. 451, p. 257602, 2009.
- [16] S. Zhang y F. Li, “High performance ferroelectric relaxor-pbtio3 single crystals: Status and perspective”, *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 3, p. 031301, 2012.
- [17] J. Gao, X. Hu, L. Zhang, F. Li, L. Zhang, Y. Wang, Y. Hao, L. Zhong y X. Ren, “Major contributor to the large piezoelectric response in  $(1-x)\text{ba}(\text{zr}_{0.2}\text{ti}_{0.8})\text{o}_{3-x}(\text{ba}_{0.7}\text{ca}_{0.3})\text{tio}_3$  ceramics: Domain wall motion”, *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 25, p. 252909, 2014.
- [18] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of thin films. Applications-Led growth of functional Materials*. Wiley, 2007.
- [19] E. Benítez, R. Castañeda-Guzmán, R. López-Juárez, O. Depablos-Rivera y J. J. Gervacio-Arciniega, “Ferroelectric properties and phase transitions of high performance vertically aligned knn nanowire-arrays grown by pulsed laser deposition”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 123, p. 114143, 2020.
- [20] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. New York: CRC Press , 2003.
- [21] J. E. R. Páez, El polvo cerámico, en *Introducción a la Electrocerámica*. Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 2003.
- [22] M. Pechini, *Patent Report 3330697 U. S.* 1967.
- [23] D. Ganguli y M. Chatterjee, *Ceramic powder preparation: a handbook*. New York: Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [24] R. M. M. Botella, Conformado Cerámico, en *Introducción a la Electrocerámica*. Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 2003.
- [25] M. A. Castellanos y P. Quintana, Sinterización, en *Introducción a la Electrocerámica*. Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 2003.

## **Catalogación en la publicación UNAM. Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de Información**

**Nombres:** Núñez, José, editor, autor. | Santiago, Arlette A., editor. | Navarro Chávez, Oracio, editor. | Vargas Ortega, Joel, editor. | Raya Montaña, Alfredo, autor. | Ruiz Camou, César Rodrigo, autor. | Torre Medina, Joaquín de la, autor. | Reyes Montero, Armando, autor.

**Título:** Temas selectos en ciencias de materiales y nanotecnología 2021 / editores: José Núñez González, Arlette Arizbe Santiago de la Cruz, Oracio Navarro Chávez y Joel Vargas Ortega ; autores: Alfredo Raya Montaña, José Núñez González, César Rodrigo Ruiz Camou, Joaquín de la Torre Medina y Armando Reyes Montero.

**Descripción:** Primera edición, formato digital. | Morelia, Michoacán : Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia : Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, 2022.

**Identificadores:** LIBRUNAM 2197349 (libro electrónico) | ISBN 978-607-30-7484-1 (libro electrónico).

**Temas:** Materiales nanoestructurados. | Materiales nanocompuestos.

**Clasificación:** LCC TA418.9.N35 (libro electrónico) | DDC 620.115—dc23

*Temas selectos en ciencia de materiales y nanotecnología 2021*, José Núñez González, Arlette Arizbe Santiago de la Cruz, Oracio Navarro Chávez y Joel Vargas Ortega (editores). La edición electrónica de un ejemplar (16.5 KB) fue preparada por el Área Editorial de la ENES Unidad Morelia.

Se utilizó en su composición los tipos Times New Roman.

El diseño de interiores estuvo a cargo de José Núñez González.

El cuidado de la edición estuvo a cargo de Juan Benito Artigas Albarelli y Eduardo González Palacios. El análisis de similitudes lo realizó Xicoténcatl Martínez Ruiz.

Primera edición electrónica en formato PDF: 3 de mayo de 2023.

D. R. © 2023. Universidad Nacional Autónoma de México.

Ciudad Universitaria, alcaldía de Coyoacán, C.P. 04510. Ciudad de México.

Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia

Antigua Carretera a Pátzcuaro 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C. P. 58190, Morelia, Michoacán.

ISBN: 978-607-30-7484-1 (libro electrónico).

Los contenidos de esta obra fueron analizados con un software de similitudes y sus resultados se interpretaron, caso por caso, en su contexto, por lo que cumplen plenamente con los estándares científicos de integridad académica. Asimismo, fueron evaluados por un proceso de arbitraje doble ciego y aprobados para su publicación por el Comité Editorial de la Escuela Nacional de Estudios Superiores, unidad Morelia, de la UNAM, y cumplen con los estándares de calidad en la investigación.

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Hecho en México.