



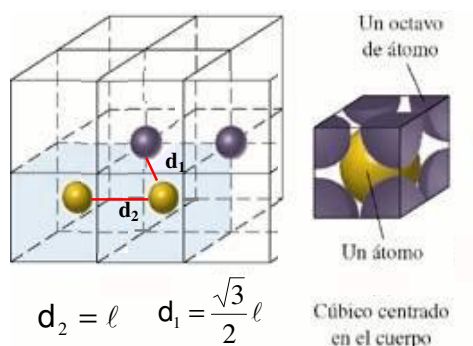
## METALES

### Estructura cristalina de los metales

La estructura cristalina de los metales presenta tres particularidades que determinan sus comportamientos mecánicos especiales dentro de los sólidos; éstas son: redes cristalinas de alta densidad, notable policristalinidad y abundancia de dislocaciones.

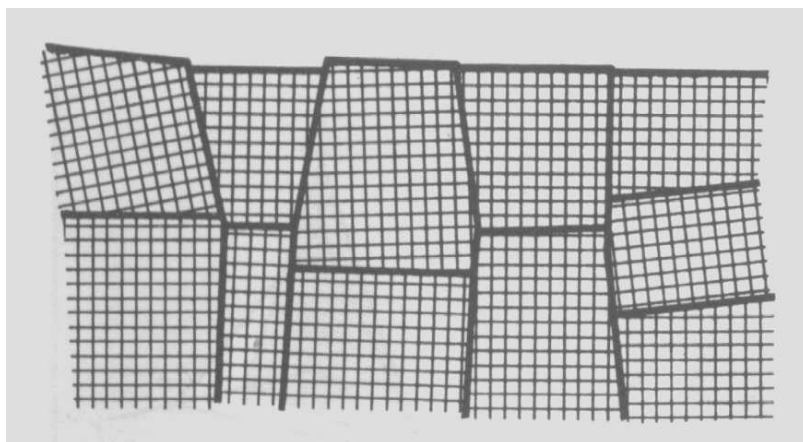
Las fuerzas de atracción entre los átomos metálicos de un cristal actúan en todas las direcciones del espacio, tal como las fuerzas coulombianas de atracción iónica. Un cristal de un metal puro tiene átomos de una sola clase que ocupan los nodos de la red y pueden ser considerados como esferas equidimensionales, de modo que el índice de coordinación de un metal en un cristal metálico no queda limitado ni por las valencias dirigidas, ni por la fórmula estequiométrica, ni por el principio de electroneutralidad. Por ello, tienden a coordinar con cuantos átomos pueden acomodarse a su alrededor por razones puramente geométricas; es así que son típicas las estructuras con índices de coordinación 8 y 12. La mayoría de los metales cristaliza en estructuras de máxima densidad y simetría, a saber:

- ✓ Empaquetamiento hexagonal compacto, IC: 12, “estructura del Mg”
- ✓ Empaquetamiento cúbico compacto, IC: 12, “estructura del Au”
- ✓ Empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo, IC: 8, “estructura del W”. Si en esta red consideramos que, además de los 8 vecinos más próximos hay aún 6 átomos más que son vecinos todavía muy próximos, el IC se eleva a 14. Esta estructura es algo menos compacta que las del Mg y del Au, y se presenta en metales de elevado radio (alcalinos, Sr, Ba).



Por lo general un trozo de metal está formado por muchos cristalitas pequeños, ordenados irregularmente. Estos bloques son llamados granos, gránulos o cristalitas, de modo tal que un trozo de metal es siempre policristalino, también conocido como cristal mosaico. Los granos difieren entre sí sólo en las orientaciones de la misma red, condición que determina que un cristal metálico sea estadísticamente isótropo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Isótropo: Propiedades constantes independientemente de la dirección de medición. Se aplica a las propiedades cuya intensidad depende del número de partículas por unidad de longitud.



Representación esquemática de un cristal mosaico

Los cristales reales difractan los rayos X como si estuvieran compuestos por pequeños bloques de  $10^{-4} - 10^{-6}$  cm de arista (son éstos los granos), siendo cada bloque “perfecto” pero diferenciándose ligeramente la orientación de la red en cada grano; los metales presentan acusada esta característica. El grado de imperfección depende en gran medida de las condiciones existentes durante el crecimiento y varían mucho de muestra a muestra de un mismo cristal.

Los **límites de grano** son regiones de transición con menor orden, en las que las posiciones atómicas están determinadas en función de las orientaciones cristalinas adyacentes. El espesor del límite intergranular es del orden de 5 distancias interatómicas como máximo. Dado su relativo desorden, en los límites de grano se concentran las impurezas, que encuentran más fácilmente una posición favorable energéticamente.

En condiciones especiales es posible obtener cuerpos metálicos constituidos por un solo cristal (monocristales). Los monocristales presentan habitualmente alta conductividad eléctrica y térmica, ya que en los policristalinos, dichas conductividades descienden porque el límite de grano representa una dificultad para el movimiento de los electrones, análogamente a la deformación plástica. Tanto para la conductividad electrónica como para la deformabilidad plástica, los límites de grano representan una barrera relativa. En el fundido de un metal que se enfría para su solidificación, los “núcleos de cristalización” son los puntos del líquido en los cuales comienzan a ordenarse las partículas para generar la red. Cada núcleo o germen de cristalización genera un ordenamiento reticular con cierta orientación, lo que finalmente representará un grano, una vez que, en su crecimiento, intersece con el crecimiento de los bloques adyacentes y se originen las zonas denominadas límites de grano.

Los tratamientos térmicos que hayan sufrido los metales constituyen su “historia” y determinan muchas propiedades. Las temperaturas que alcanzan al fundirse, el tiempo de calentamiento, el régimen de calentamiento, las condiciones en las que se hizo, impurezas, aleantes, etc. determinan la forma de desarrollo y crecimiento de los cristales y por lo tanto su tamaño y su ordenación. De estas particularidades de la estructura policristalina dependen la dureza, la deformación, etc.

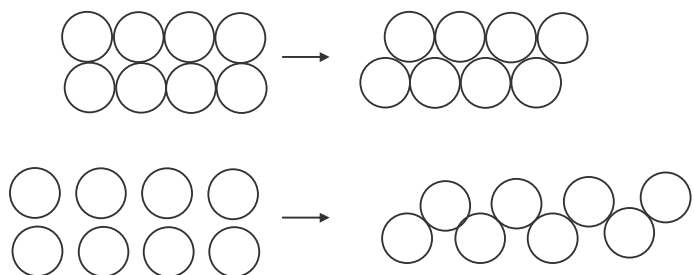


## Deformabilidad Plástica

La deformación de los metales ante la acción de una fuerza es plástica, por oposición a elástica, en tanto que al cesar la acción de la fuerza, la deformación producida permanece.

La deformación plástica de los metales se produce por deslizamiento de una láminas del cristal con relación a otras. El movimiento se localiza en una serie de planos cristalográficos, **los planos de deslizamiento**, y dentro de ellos, en ciertas direcciones cristalográficas (las direcciones de deslizamiento). En los metales de empaquetamiento compacto el plano de deslizamiento preferencial es el plano reticular de empaquetamiento más compacto.

A similitud de un vehículo que rueda con menor dificultad en un camino empedrado en cuanto sus adoquines están más próximos entre sí, un plano de deslizamiento sobre otro requiere menos energía cuanto mas compacta sea la familia de planos paralelos. Cuanto menos energía insuma el deslizamiento relativo de los planos reticulares y mas delgadas sean las láminas obtenidas (más maleables) o hilos logrados (más dúctil) sin que se fracture, mayor es la deformabilidad plástica del metal.

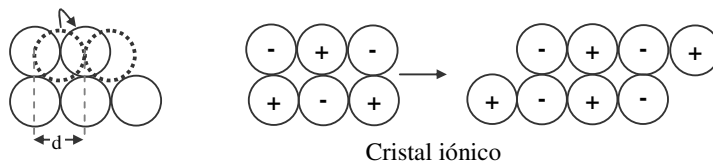


Así, en el empaquetamiento cúbico compacto los planos preferenciales de deslizamiento son los tres planos perpendiculares a las diagonales del cubo (111). Lo mismo vale para el empaquetamiento hexagonal compacto, en el cual el plano de deslizamiento es el basal (0001). En la red del W el deslizamiento puede ocurrir en distintos planos, que en general son los de empaquetamiento relativamente más compacto.

Como los e.c.c. ofrecen mayor número de planos compactos, también tienen mayor probabilidad de presentar planos de deslizamientos en posición más favorable a una deformación que el e.h.c. y red W; entonces, los metales que presentan e.c.c. son los que presentan menor dureza y mayor maleabilidad y ductilidad (Au, Cu, Ag, Pt, Ni, Al, Pb y Fe $\gamma$ ) y en el otro extremo, los de red W son más frágiles (Cr, V, Mo, W) y quebradizos.

En un metal policristalino la deformación homogénea del monocristal es sustituida por una deformación heterogénea, que varía de grano en grano. Un grano no tiene libertad para deformarse sobre un solo plano de deslizamiento, porque está sujeto a las restricciones impuestas por los granos adyacentes; no puede modificar arbitrariamente su forma porque no puede despegarse a lo largo del límite de grano. En un monocristal, un deslizamiento puede conducir a la fractura. En policristales existe también un flujo plástico previo a la fractura, pero siempre los límites de grano son obstáculos para la deformabilidad y, a mayor policristalinidad, menor deformabilidad plástica.

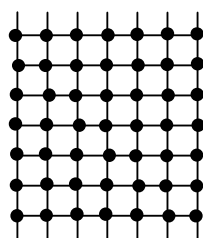
Si la deformación plástica del metal ocurre por traslación de bloques que se deslizan a lo largo de planos en ciertas direcciones en un cristal ideal, la tensión tangencial necesaria para deslizar todo el plano sería la que corresponde a trasladar  $\frac{1}{4}$  de distancia interatómica, ya que en esta posición el plano resbalaría libremente hasta la próxima posición equivalente.



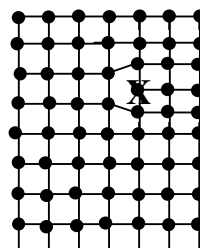
El cristal iónico necesitará mucha mayor energía para superar potenciales eléctricos desfavorables, por ello los cristales iónicos son muy frágiles, se fracturan.

Sin embargo las tensiones tangenciales necesarias para producir deslizamientos en cristales metálicos son  $10^3 - 10^4$  veces menores que las calculadas según la hipótesis que interpreta la deformación como un simple deslizamiento relativo de planos reticulares completos. La **teoría de las dislocaciones** ha dado ideas muy claras acerca de la naturaleza de la plasticidad cristalina.

La deformabilidad metálica depende en forma esencial de la presencia de un determinado tipo de dislocaciones, en forma de escalón o de espiral. La formación de dislocaciones en la cristalización del fundido metálico y su desplazamiento ante la solicitud de una fuerza facilitan la deformación plástica del metal. Estas dislocaciones se aprecian al microscopio electrónico como líneas y se presentan en aquellos puntos que, frente a dos átomos de la estructura no perturbada le corresponden tres átomos en la serie inmediata.

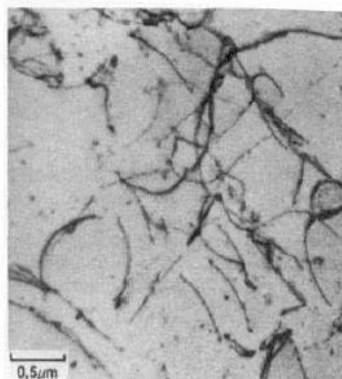


Estructura no  
Perturbada (ideal)

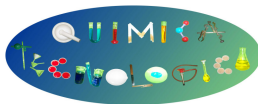


Estructura  
con dislocación (X)

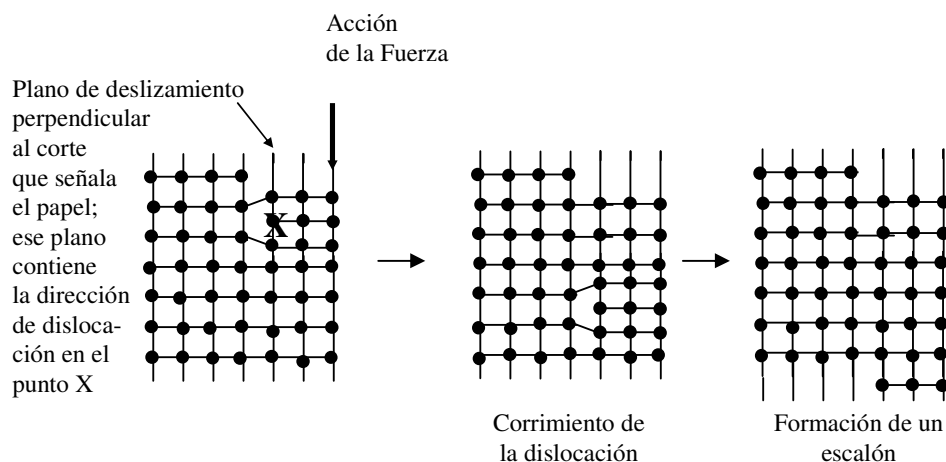
Como la dislocación vista en el plano se extiende según una dirección perpendicular al plano en el punto X, las dislocaciones atraviesan el cristal como perturbaciones lineales de la red cristalina.



Micrografía donde se observan diferentes dislocaciones en un metal

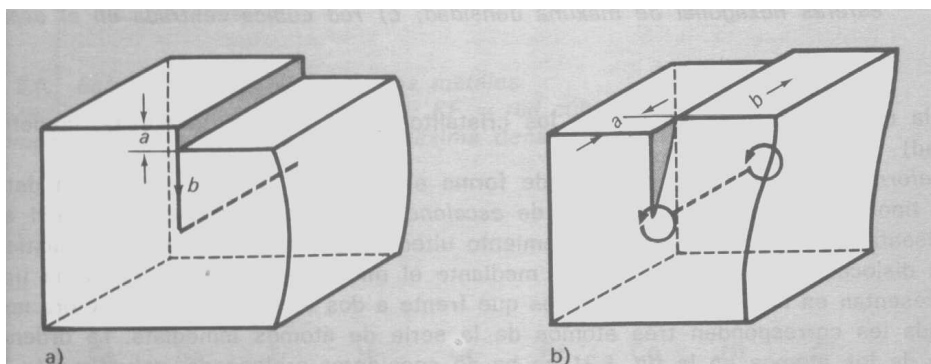


En una dislocación que se traslada en forma de **escalón**, el deslizamiento se ha producido perpendicularmente a la línea de dislocación. La ordenación de átomos en las inmediaciones de un escalón corresponde a la presencia previa de un plano reticular intercalado en la estructura. En la práctica, el plano extra intercalado es realmente un semiplano y el borde del semiplano es la línea de dislocación.



En las dislocaciones tipo **espiral** la acción de la fuerza deformadora se produce en paralelo a la línea de dislocación. La ordenación de los átomos en las inmediaciones de una dislocación escalón corresponde a la presencia de un plano reticular intercalado en la estructura. Por lo contrario al propagarse una dislocación en espiral, los planos de deslizamiento de los inmediatos se encuentran desplazados entre sí a lo largo de la línea de dislocación. Este desplazamiento producido es helicoidal o en espiral y termina originando una cuña en un material, en lugar de un escalón.

Cualquier línea de dislocación puede extenderse a cientos de miles de átomos según el metal y su historia; por  $\text{cm}^2$  de sección hay entre 10 y  $10^{12}$  dislocaciones.



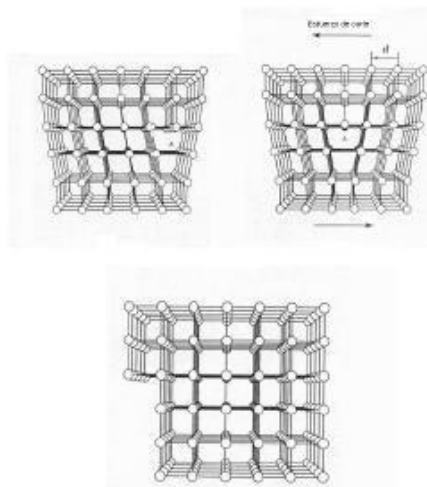
Representación esquemática de una dislocación en forma:

a) escalón, b) de espiral

a- escalón de deslizamiento, b- sentido de deslizamiento



Durante la deformación plástica se desplazan las dislocaciones sobre los planos de deslizamiento. Como la propagación sólo requiere que se desplace una fila de átomos y puesto que la dislocación es una perturbación de la estructura regular y un estado menos estable, la dislocación se propaga insumiendo mucho menos energía que en un cristal ideal, donde habría que deslizar simultáneamente planos reticulares completos. Además, la acción de fuerzas deformadoras hace aparecer nuevas dislocaciones que facilitan la deformación.



#### Dislocación de borde, su desplazamiento bajo un esfuerzo

Esto es lo que explica que las tensiones necesarias para producir deformación en los metales sean miles de veces menores que las que serían necesarias si la deformación representara el traslado real de los planos reticulares completos. En síntesis, los metales son deformables en la escala humana, aún artesanal, debido a que la deformabilidad plástica es un proceso energéticamente económico: la propagación de las dislocaciones.

Los límites de grano se interpreta que se comportan como si fueran una pared para la propagación de las dislocaciones. Hay un endurecimiento por la diferente orientación de granos vecinos, también si los granos son estadísticamente anisótropos o si los granos adyacentes son de fase diferentes (y elásticamente distintos). La dureza entonces, aumenta con la finura de grano en los metales policristalinos.

La imperfección reticular en las líneas intergranulares produce mayor difusión a lo largo de los límites de grano que en el interior. En muchos casos, las propiedades de los bordes de grano están modificadas por las impurezas que se segregan a los límites durante la solidificación y por la penetración de oxígeno y elementos corrosivos a lo largo de ellos.

Una detención de las dislocaciones en los límites de grano conduce a mayor resistencia a la deformación, este hecho se aprovecha en el endurecimiento en frío. Los átomos extraños dificultan la deformación; cuando su tamaño es mayor que el de los átomos de la red se acumulan en las inmediaciones de las dislocaciones o defectos y dificultan la propagación de las dislocaciones.

Cuando se añade al fundido de un metal, otro metal, puede ocurrir que al enfriar cristalice como segunda fase en granos diferentes, que para un diámetro mayor a  $150\text{\AA}$ , no puedan ser atravesados por dislocaciones y disminuyen la deformabilidad plástica del metal. Ello ocurre particularmente cuando son de granos diferentes, o sea cuando el sólido metálico no es una solución sólida, ya que no se trata de un sistema monofásico. Esto explica la dureza del acero, que tiene cristales de C entre redes de átomos de Fe.





## **Estructura electrónica de los sólidos**

Se conoce mejor la estructura electrónica de los metales, aunque las teorías que vamos a desarrollar valen en general para los sólidos. Cuando estudiamos la estructura electrónica de un átomo a través de la mecánica cuántica ondulatoria, hallamos sus autofunciones y los autovalores correspondientes, es decir la energía asociada a cada estado. A partir de allí surgen los niveles de energía cuantizados para los electrones ligados a un átomo aislado. En las especies poliatómicas discretas, como las moléculas, se describen Orbitales Moleculares (OM) por el método CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) y se adjudican a los electrones vinculados a un conjunto de núcleos también autofunciones  $\phi$  a las que corresponden autovalores de energía. Luego se distribuyen los electrones a los niveles de energía resultantes. Análogamente, un sólido es un grupo infinito de átomos; en el planteo cuántico ondulatorio correspondería averiguar si puede también hablarse de niveles de energía y qué modelo de función de onda es apto para describir las propiedades de los electrones en un sólido.

En base a que los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica, Drude y Lorentz establecieron una primera hipótesis del estado sólido suponiendo que un trozo de metal es una red fija de núcleos y que los electrones de valencia están relativamente libres, constituyendo un “gas” de electrones móviles. Los resultados del tratamiento gaseoso de los electrones en un sólido utilizando como modelo la teoría cinética de los gases ideales fueron infructuosos porque no explican que un sólido tenga una capacidad calórica de unas 6 cal/mol, como corresponde según la ley de Dulong y Petit. El enlace metálico, según este modelo, es una consecuencia de la deslocalización de los electrones de valencia.

Cuando se comenzó a pensar que los electrones en ese “gas” particular tendrían que cumplir las reglas de la mecánica cuántica, se pudo enfocar el estudio considerando los estados energéticos de los electrones ligados en un metal según sus funciones de ondas asociadas al conjunto “infinito” de núcleos.

La teoría cuántica del electrón libre presume que en principio es despreciable la interacción de los electrones de conducción con los restos atómicos, dentro del espacio limitado por las superficies del metal; ello porque los metales conducen la electricidad pero los electrones no abandonan el cuerpo metálico. Para un electrón de conducción se considera válida la relación de De Broglie,  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ , dado que la difracción de electrones en un cristal cumple la ley de Bragg. De modo que podrá aplicarse la ecuación de Schrödinger:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{(r)} \right] \psi = E \psi$$

pero se debe considerar:

$V_{(r)} = 0$  porque un electrón de conducción en un espacio libre no tiene dependencia entre energía potencial y posición, según supusimos, en principio, ya que un metal es conductor eléctrico.

Las soluciones conducen a  $\psi = N e^{ikr}$  y la normalización impone que  $N = \left( \frac{1}{V} \right)^{1/2}$ , donde V es el volumen del cristal.

Las condiciones de límite imponen que la onda se anule en la superficie del cristal porque los electrones tienen libertad para moverse dentro del cristal, pero no para abandonar el sólido. Ello



conduce a encontrar la constante de normalización N para un cristal metálico cúbico de lado L, donde  $V=L^3$ .

$$\psi_n = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{i \frac{2\pi}{L} (n_x x + n_y y + n_z z)} \quad \text{Función de onda no estacionaria}$$

donde:  $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Esta función de onda resulta progresiva, lo cual se corresponde a la conducción eléctrica en los metales, que transporta energía, y la energía correspondiente a esta solución es, para una celda cúbica de lado a:

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Dado que a es un parámetro del retículo (la arista del cubo), la geometría del sistema colabora en la determinación de su energía. Esta expresión es formalmente semejante a la de Bohr para un sistema un electrón / un núcleo.  $n_x, n_y, n_z$  son un conjunto de tres números cuánticos que el sistema debe cumplir, porque la red es tridimensional. Sin embargo, son diferentes números cuánticos que los del sistema un electrón / un núcleo.

Los electrones en un metal cumplen de esta manera condiciones de cuantificación. Un estado del electrón de un sólido quedará determinado por un conjunto de cuatro números cuánticos, a saber:  $n_x, n_y, n_z, m_s$ .

La energía en ese estado depende de  $n^2$ , siendo  $n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$  por definición, de modo que el estado fundamental del sistema, para un electrón, corresponderá a  $n_x = n_y = n_z = 0$ ;  $m_s = \pm 1/2$  (dos posibilidades). Nótese que a diferencia de las conclusiones de la teoría cinética de los gases ideales, este gas cuantizado de electrones comprende sólo 2 electrones con energía cero a 0K (en la teoría cinética de los gases todas las moléculas tienen energía cero a 0K, dado que  $E = \frac{1}{2}kT$ ).

El principio de exclusión de Pauli indica que un tercer electrón deberá corresponder a  $n^2 \neq 0$ , siendo el estado de energía inmediato superior el que corresponde a  $n^2=1$ , para el cual hay 12 formas distintas:

$n_x$	+1	+1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
$n_y$	0	0	0	0	+1	+1	-1	-1	0	0	0	0
$n_z$	0	0	0	0	0	0	0	0	+1	+1	-1	-1
$m_s$	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2

Siguiendo de esta manera se puede alojar todos los electrones disponibles en niveles sucesivos, en orden creciente de energía. Nótese que para  $n^2=0$  se corresponde un nivel que aloja 2  $e^-$  y para  $n^2=1$  se corresponde un nivel que aloja ya 12  $e^-$ . Dado que un sólido es infinito y aloja infinitos  $e^-$ , no tiene mayor sentido continuar el análisis nivel por nivel. En estos casos, se aplica el análisis estadístico. Se puede proponer que (en el 0K) los niveles energéticamente por debajo de uno





determinado estarán llenos, y los superiores, vacíos. El nivel que divide los niveles llenos de los vacíos en el 0K se llama “nivel de Fermi” en el cero absoluto y se simboliza  $E_F(0)$ .

Los niveles de energía que se van a ocupar se resuelven por la estadística de Fermi – Dirac, que se aplica a partículas elementales como el electrón, y no se corresponde a la distribución gaussiana de las energías de las moléculas de un gas ideal a cierta temperatura:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

$k$  = Constante de Boltzman ( $R/N$ )

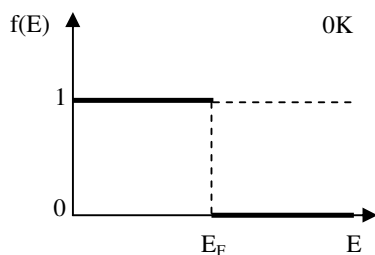
$R$  = Constante de los gases

$N$  = Número de Avogadro

donde  $f(E)$  se denomina función de distribución de Fermi-Dirac. Es una expresión probabilística, que permite calcular la probabilidad de que un nivel de energía o de un rango de niveles de energía esté ocupado o no por electrones. Si queremos evaluar con esta metodología la ocupación de los niveles de energía de un sólido a 0K, estimamos que:

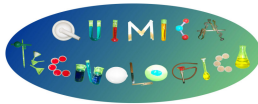
- Si  $E < E_F$ ,  $(E - E_F)/kT < 0$  y para  $T \rightarrow 0$ ,  $e^{(E-E_F)/kT} \rightarrow e^{-\infty}$ ,  $f(E) \rightarrow 1$
- Si  $E > E_F$ ,  $(E - E_F)/kT > 0$  y para  $T \rightarrow 0$ ,  $e^{(E-E_F)/kT} \rightarrow e^{\infty}$ ,  $f(E) \rightarrow 0$

de modo que la función  $f(E)$  a 0K es una función escalón donde  $E_F$ , llamada Energía de Fermi, es el valor de corte en el que la certeza de tener un nivel lleno cae a la probabilidad nula de llenar el próximo nivel.

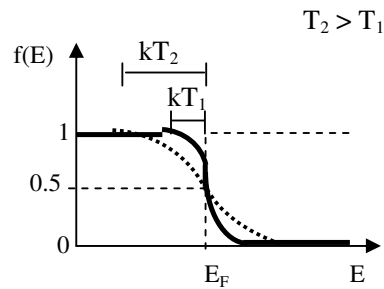


$E_F$  tiene el sentido de ser la máxima energía de un nivel ocupado a 0K, por encima del cuál la probabilidad de encontrar al electrón del metal cae a cero. El gas ideal a 0K tiene todas sus partículas con  $E = 0$ , en cambio, en el gas cuántico de electrones, los electrones no están a  $E = 0$  a 0K salvo dos de ellos: todos los electrones tienen un nivel de energía  $\leq E_F$  a 0K.

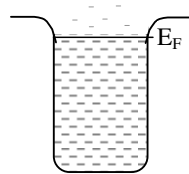
Cuando a ese gas de electrones se lo calienta un poco, los electrones que tienen mayor energía dentro del conjunto, saltan a niveles energéticos superiores a la  $E_F$ , dejando vacíos o parcialmente vacíos niveles de  $E$  menores al nivel de Fermi. De modo que, a una temperatura  $T$  mayor que 0K, la gráfica de  $f(E)$  se redondea como indica la figura, dando una curva sigmoidea, tanto más “achataada” cuanto mayor sea la temperatura. O sea, cuanto mayor es la temperatura, más estados con energías inferiores a  $E_F$  en una cantidad  $kT$  están parcialmente despoplados y más electrones se ubican en niveles próximos pero superiores a  $E_F$ .



Si bien  $E_F$  depende de la temperatura, para  $kT/E_F \ll 1$ ,  $E_F$  es sensiblemente igual a su valor a 0K y, a cualquier temperatura, todas las curvas tienen el mismo punto de inflexión para  $f = 0.5$  y  $E = E_F$ .



Se habla del “mar de Fermi”, el cuál es un “mar” que tiene “muy baja presión de vapor” o “muy alta tensión superficial”, porque sólo los electrones superficiales y en un pequeño número tienden a escapar de ese mar a temperaturas mayores que 0K, superando  $E_F$ , que es una energía de corte.



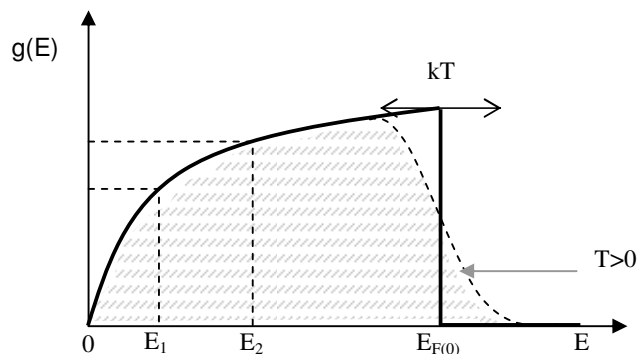
Así como  $kT$  es una magnitud característica para un gas ideal a la temperatura  $T$ ,  $E_F$  es una magnitud característica para un “gas de electrones” a la temperatura  $T$  en un cristal determinado. Ejemplo: Au a 1000K,  $E_F = 5.5\text{eV}$  ( $kT = 0.086\text{eV}$ ).

La función densidad de estado  $g(E)$  nos permite calcular el número de estados (niveles de energía) por unidad de intervalo de energía y por unidad de volumen del sólido:

$$g(E) = \frac{8\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$$

donde  $m$  es la masa del electrón.

Al graficar  $g(E)$  en función de  $E$ :





En el cero absoluto están ocupados todos los estados hasta  $E_F(0)$ . Entre la energía  $E_1$  y  $E_2$ , el número de estados existentes por unidad de volumen dividido el intervalo de energía considerado  $\Delta E$ , corresponde a  $g(E_2) - g(E_1)$ .

Dado que sólo los electrones con energía próxima a la  $E_F$  ( $\frac{kT}{E_F} \ll 1$ ) pueden pasar a niveles superiores a temperaturas distintas de 0K, la admisión del principio de exclusión de Pauli nos produce ahora efectos considerables en la conducta térmica de los electrones de conducción: al calentar desde el cero absoluto, cada electrón no gana una energía  $\approx kT$ , como lo indica la mecánica clásica, sino sólo aquellos electrones cuyo nivel de energía varía de  $E_F$  en el orden de  $kT$ . Ello permite resolver el problema de la capacidad calorífica de los sólidos, al considerar la fracción de electrones que intervienen en la conducción del calor.

La curva punteada indica la densidad de estados ocupados a una temperatura  $T > 0K$  en la que se verifica nuevamente que se produce una sigmoidea por la ocupación diferente de los niveles en el intervalo  $E_{F(0)} \pm kT$ .

Combinando la función de densidad de estados y la función de Fermi-Dirac, es posible calcular el número de “electrones” con energías comprendidas en un cierto intervalo y por unidad de volumen,  $N(E)$

$$N(E) = \int_0^{E_F} g(E) \cdot f(E) \cdot dE$$

La función densidad de estado  $N(E)$  es una función que permite calcular el número de niveles de energía entre dos valores de energía dados:  $E$  y  $E_F$  o en general  $E$  y  $E + \Delta E$ .

La función para una celda cúbica de parámetro  $a$ , donde el volumen de la celda es  $a^3$  nos da el número de niveles de energía en función de la energía según:

$$N(E) = \frac{\pi a^3}{4} \left[ \frac{8m_{e^-}}{h} \right]^{3/2} E^{1/2}$$

### **Teoría de bandas en los sólidos**

El modelo electrón - libre nos permite explicar cierto número de propiedades físicas de los metales; sin embargo, existen otras propiedades que este modelo es incapaz de explicar. Así, por ejemplo, no nos explica por qué ciertos elementos cristalizan formando buenos conductores y otros formando aislantes o por qué las propiedades de conducción eléctrica de ciertos semiconductores varían marcadamente con la temperatura. Existe una relación extrema de  $10^{30}$  entre los máximos y los mínimos valores de resistividad hallados, variabilidad que no tiene parangón con ninguna otra propiedad física común de la materia.

En el modelo del electrón libre, los valores energéticos permitidos se distribuyen de un modo casi continuo entre cero e infinito.  $\left( E_n = \frac{h^2}{8m} n^2 \right)$  y las funciones de onda son de la forma  $\psi \approx e^{ikT}$ , representando ondas progresivas.

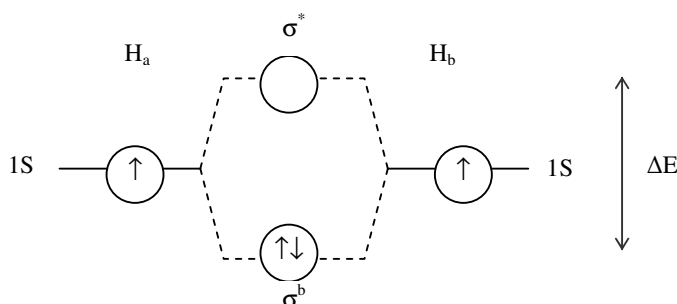
Al estudiar la propagación de rayos X en cristales, la reflexión de Bragg resulta una característica importante de la propagación de ondas en estructuras periódicas. La consecuencia más importante de esta reflexión es la existencia de una discontinuidad de energía en la distribución de



estado de los electrones de conducción. Es decir, parece existir un rango de energía para el cuál no existen soluciones de la ecuación de ondas. Tales regiones o bandas prohibidas son decisivas en la determinación de la propiedad conductora o aislante de un sólido.

Consideremos la formación de bandas de energías permitidas y prohibidas: partiendo de los niveles de energía de los átomos neutros infinitamente separados, cuando estos átomos se aproximan para constituir el sólido metálico con la simetría reticular correspondiente, el solapamiento orbital produce un desdoblamiento de los niveles energéticos originales.

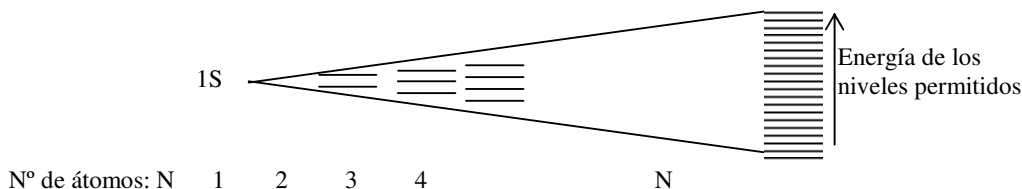
En los conjuntos polinucleares discretos, los electrones se ubican en OM, calculados como CLOA, obteniéndose tantos OM como OA participan. Esto genera un desdoblamiento de los niveles de energía; niveles que se llenan respetando el principio de Pauli. Así, para un conjunto de dos átomos, como la molécula  $H_2$ , el diagrama de OM produce un desdoblamiento  $\Delta E$ , entre  $\sigma^b$  y  $\sigma^*$ , por la interacción entre dos OA de idéntica energía  $1S$ ,



siendo los valores energéticos diferentes de los correspondientes a  $\sigma^b$  y a  $\sigma^*$  prohibidos para la molécula  $H_2$  y permitidos sólo estos dos niveles energéticos.

A medida que aumenta el número de átomos que se enlazan, aumenta el número de OA solapados y aumenta el número de OM formados. Así, el mismo criterio podemos aplicar en el caso de un sólido cristalino en un sistema infinito de  $n$  núcleos.

Para el caso de los  $n$  OA de un metal cristalino, les corresponden  $n$  OM. Este sistema generado de  $n$  OM exige, por su elevadísimo número, que la energía que les corresponda se distribuya en un conjunto de niveles muy próximos entre sí. A medida que  $n$  aumenta, aumenta el rango de energía dentro del que se distribuyen los niveles desdoblándose, pero disminuye la diferencia de energía entre los niveles sucesivos.



Cuando el número de OA interaccionantes es el de un sólido, el número puede considerarse tan elevado que estos niveles de energía constituyen una banda de energía (un continuo, prácticamente), por ser niveles muy próximos energéticamente. Ejemplo: para el número de Avogadro de átomos (un mol de átomos), los  $\Delta E$  entre niveles sucesivos serán del orden de  $10^{-23} \text{ eV}$ , ya que los rangos de  $\Delta E$  entre el nivel de menor  $E$  permitida y el de máxima  $E$  permitida son del



orden de 1eV. La  $\Delta E$  depende del  $\Delta E$  entre los OA originales y de la distancia entre los átomos del cristal.

Al aproximarse los átomos para construir un cristal, se solapan los OA de energías semejantes y simetría adecuada (TOM-CLOA); el solapamiento se produce, durante el acercamiento de los átomos, primero para los OA externos. Cada conjunto de OM así generados constituye una banda de energía diferente (3p-3s-2p, etc.). La diferencia de energía entre dos de tales bandas depende de la diferencia de energía de los OA originales y de la distancia entre átomos en el cristal.

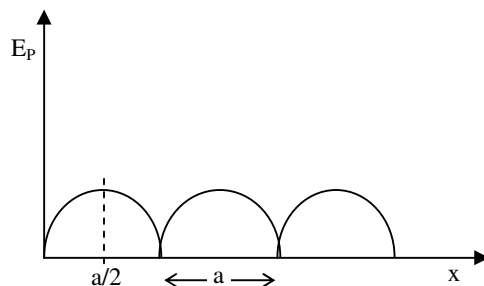
Cuando la aproximación es suficiente y las diferencias de energía entre los OA originales es pequeña, las bandas son lo suficientemente anchas como para solaparse entre sí. Los estados energéticos superiores, a causa del mayor tamaño orbital, generan bandas más anchas.

La TOM aplicada a los cristales permite explicar así la existencia de discontinuidades de energías en los electrones, dada por los intervalos de energía prohibidos, para la distancia internuclear cristalina, entre dos bandas de energía permitidas.

### **Funciones de onda de una red periódica**

Un análisis posterior debe ser la consideración de las interacciones de ese gas cuantizado de electrones con los núcleos, o sea, cómo afecta a los electrones que no son totalmente libres como se había considerado en primera aproximación, el campo eléctrico (positivo) de una cierta simetría dada por la red. En éste análisis, corregimos la primera hipótesis aproximativa del electrón libre en un sólido, tomando las primeras conclusiones del modelo simplificado y adaptándolas, en lugar de replantear todo el modelo físico matemático.

Esto puede estudiarse a partir de un modelo de cristal unidimensional. El método de Kronig – Penney establece que habrá una variación periódica de potencial a lo largo del eje reticular, que será mínimo en las posiciones correspondientes a los núcleos ( $a=0$ ) y máxima a distancia  $a=1/2$ , para una celda de parámetro  $a$ .



Siendo la ecuación de onda:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

Las soluciones son llamadas funciones de Bloch y tienen la forma:

$$\psi_k = \mu_k(x) \cdot e^{ik \cdot x}$$

donde:  $e^{ikx}$  representa una onda progresiva plana (función de onda)

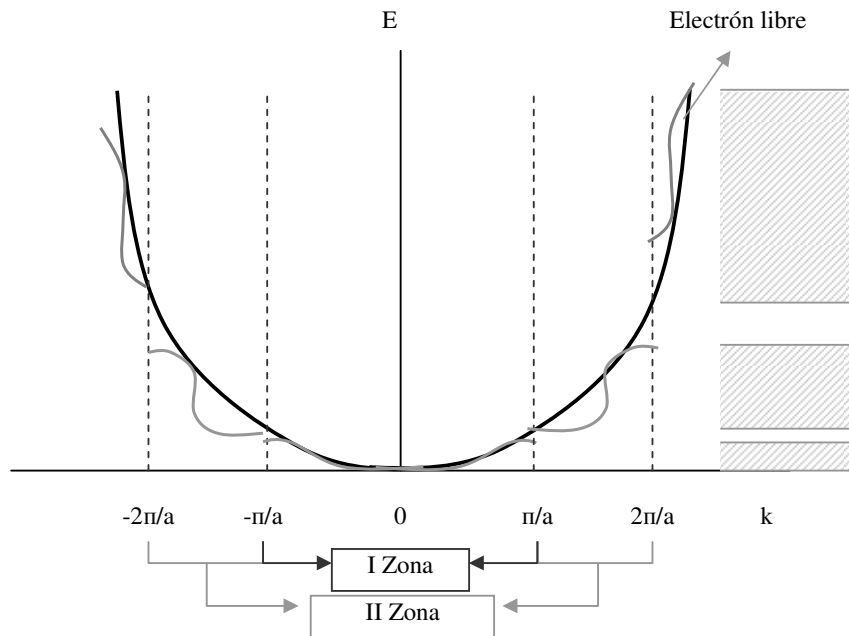
$k$  es el número de onda del electrón



$\mu_k(x)$  es la función periódica en  $x$ , modulada por la periodicidad de la red  $a$ . Es una función de simetría tal que  $\mu_x = \mu(x+a)$ .

En un cristal tridimensional, las soluciones de la ecuación de Schrödinger corresponden a funciones de Bloch  $\psi_k = \mu_k(r) \cdot e^{ik \cdot r}$  que son periódicas, con la simetría tridimensional de red. La onda plana  $e^{ikr}$  está modulada por la geometría de la red dada por la función periódica  $\mu_k(r)$ , y es causa de que se produzcan discontinuidades de energía dependientes de la red cristalina. La energía del electrón libre dentro de un sólido es sólo energía cinética; al considerar la energía del electrón que se mueve en una red cristalina, con su variación periódica aparece el término de la energía potencial, variando según la geometría de la red. La energía tiene discontinuidad para ciertos valores de  $k$  que, para la red lineal de espaciamiento  $a$ , están dados por  $k = \frac{n \cdot \pi}{a}$ ;  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$

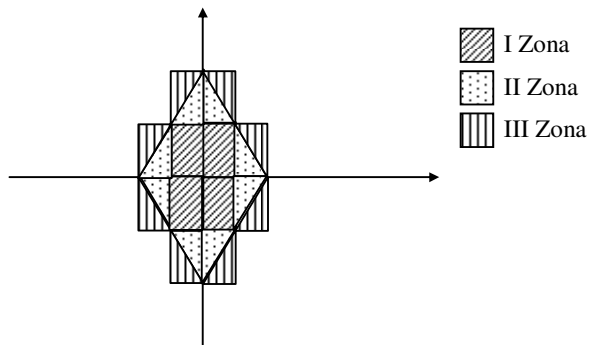
Al hacer el gráfico  $E$  vs  $k$ , se obtiene:



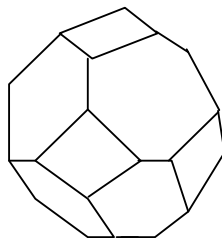
Aparecen así bandas de energía permitidas para rangos de valores de  $k \neq \frac{n \cdot \pi}{a}$ .

El conjunto de valores de  $k$  que en la red lineal de parámetro  $a$  permite el movimiento libre de los electrones a través de la red constituye una “zona” de Brillouin, la onda se “refleja” en los valores de  $k = \frac{n \cdot \pi}{a}$ . Las zonas de Brillouin corresponden a límites en el “espacio- $k$ ”, determinadas por la geometría de la red y caracterizadas por la propagación de electrones en la estructura periódica.

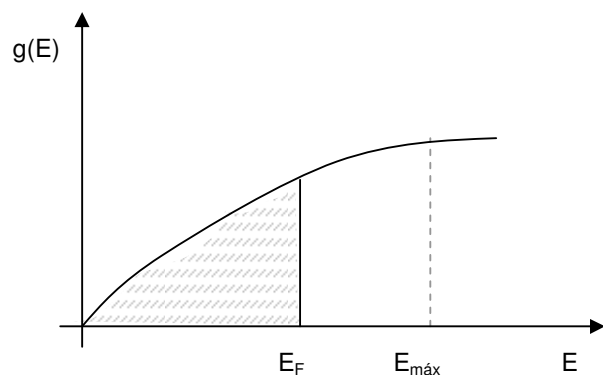
Así, en una red bidimensional cuadrada, las primeras zonas de Brillouin se describen:



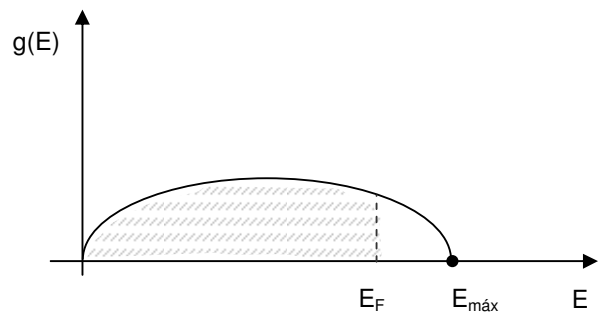
Y en una red cúbica de caras centradas, la I zona de Brillouin es de la forma:



Completamos la descripción del movimiento electrónico en una red periódica considerando la densidad de estado  $g(E)$ : en el modelo de electrones libres,  $g(E)$  es una curva parabólica.



Considerando ahora las variaciones de potencial generadas por la simetría de la red, la forma real de  $g(E)$  se asemeja a la curva parabólica, pero, en lugar de crecer continuamente, decrece casi parabólicamente en el tope de la banda, y la forma de la curva está afectada por la geometría de la red y la periodicidad de la banda.



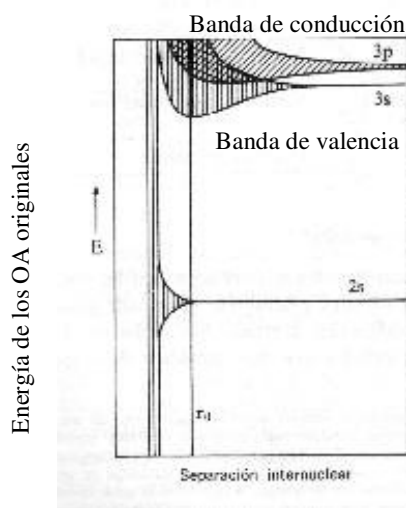




La zona sombreada señala los niveles ocupados;  $g(E)$  se anula para ciertos rangos de energía prohibidos (bandas prohibidas), correspondientes al concepto de nodos en los estados del electrón en el átomo aislado.

### **La teoría de bandas y las propiedades conductoras de los metales**

Las bandas de energía se constituyen en un sólido a partir de los orbitales atómicos (OA) de los átomos de la estructura, y son los OA de energía semejante los que se desdoblan y originan una banda. Es decir los orbitales 1s originan una banda, los 2s otra, etc. La diferencia de energía entre los OA originales y los parámetros de red, que establecen la distancia entre los átomos del cristal, determinan la diferencia de energía entre las bandas formadas. Así para el sodio:



Si imaginamos que tenemos un mol de átomos de Na a distancia infinita entre sí pero distribuidos en el espacio con la simetría de la red cristalina, al ir acercándolos llegará un momento en que la distancia deja de ser infinita: ello ocurre cuando se percibe la interacción entre átomos como un desdoblamiento energético. Los primeros niveles en interaccionar (los que lo hacen a mayor distancia interatómica) son los niveles más externos, aún los vacíos. Cuando se ha alcanzado la distancia internuclear propia de la red ( $r_0$ ) se observa el desdoblamiento en la capa de valencia. En este caso, la banda de valencia es la 3s y la de conducción (la siguiente vacía) es la 3p. Pero a esa distancia  $r_0$ , los niveles inferiores al de valencia no se han desdoblado y no generan bandas.

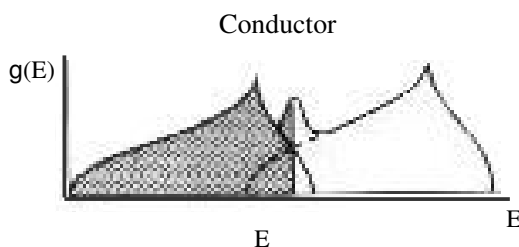
La distancia en el cristal  $r_0$  es tal que la superposición de OA y su desdoblamiento es despreciable para las capas internas, las que actúan como si no formaran bandas. Los niveles externos (de valencia y de conducción) son los que se desdoblan en bandas a la distancia internuclear que da la red, y en el caso del sodio vemos que las bandas de energía del nivel 3s y 3p se superponen y no existen bandas prohibidas entre ellas. Ello se debe a que se trata de un metal conductor. Este solapado de bandas se da entonces cuando los  $\Delta E$  son pequeños entre los OA originales y la aproximación entre átomos es suficiente. El ancho de las bandas no depende del número de átomos presentes en el cristal sino de la intensidad de las interacciones entre los OA de la banda. En general, a mayor nivel energético de OA originales, mayor tamaño orbital y mayor amplitud de las bandas que forman.



A menor distancia interatómica, mayor ancho de bandas. En la medida que crece el ancho de bandas de energía permitida, disminuyen los anchos de bandas de energía prohibida y se puede alcanzar la superposición de bandas.

En un conductor metálico, las bandas interiores (1s, 2s, 2p en el Na) están totalmente ocupadas, es decir, tienen el número máximo de electrones según Pauli. Las bandas superiores se llenan incompletamente si cada átomo contribuye a la banda con un electrón de valencia, como en el Na. Para una estructura con bandas de valencia completamente llenas y no superpuestas con otras de conducción vacías no es posible la conducción electrónica; no es posible el desplazamiento de electrones entre niveles de ambas bandas ante una diferencia de potencial aplicada, puesto que están ocupados todos los niveles permitidos en la banda de valencia y debería aplicarse un  $\Delta E$  muy grande para saltar la zona prohibida hasta la banda de conducción vacía. En cambio en la banda 3s del Na semillena, llamada banda de valencia, quedan niveles electrónicos no ocupados y a la distancia internuclear real  $r_0$  hay además superposición con la banda 3p vacía ("banda de conducción"), por tanto los electrones pueden moverse dentro de la banda de valencia y además, pasar de la banda de valencia a la de conducción. Los electrones 3s del Na disponen de muchos estados energéticos permitidos; al aplicar una diferencia de potencial pueden desplazarse y es posible la conducción eléctrica. Los elementos 2A tienen la banda de valencia totalmente llena, pero superpuesta fuertemente con la de conducción y por tanto son conductores también ellos.

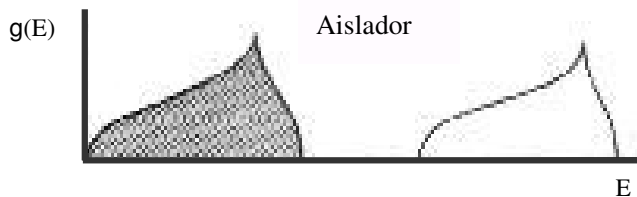
Un conductor metálico se caracteriza entonces porque las bandas de valencia y de conducción se solapan parcialmente; pero también sería conductor aquel que tuviera, sin solapamiento, la banda de valencia semillena.



Cu, Ag, Na, K, tienen valencia metálica I y son todos buenos conductores.

Zn, Ca, etc., con valencia metálica II, son casi tan buenos conductores como los anteriores debido al fuerte solapamiento con la banda de conducción.

En cambio, un sistema perfectamente aislador tiene una banda de valencia llena y una de conductividad vacía, separadas por una ancha banda prohibida. Ningún electrón puede superarla a menos que sea sometido a una excitación notablemente fuerte.



En los llamados semiconductores, la banda de valencia se encuentra separada de la banda de conducción por una banda prohibida estrecha.

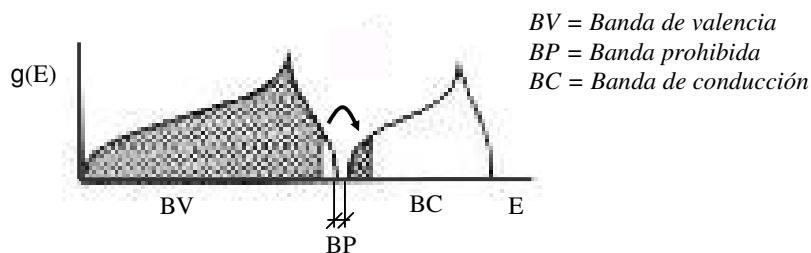


Así, C, Si, Ge, a 0K no conducen y son aisladores, pero a mayor temperatura y en condiciones en que reciben energía para superar la banda prohibida, son conductores. Sin embargo, la fracción de electrones capaz de sortear la banda prohibida y pasar de la de valencia a la de conducción es muy pequeña: corresponde sólo a los electrones cuya energía es muy próxima a la del último nivel de la banda de valencia. Como resulta así una muy débil conducción, realizada por muy pocos electrones, es una semiconducción.

Por ello su nombre de semiconductores. Basta generalmente calentar ligeramente el material o iluminarlo con luz de longitud de onda adecuada para otorgarle la energía necesaria para sortear la banda prohibida. De allí que la semiconducción aumente con la temperatura, a diferencia de la conducción metálica, que disminuye con el aumento de la temperatura (a causa de que la agitación térmica provoca “choques” entre electrones, restos atómicos, etc, que disminuyen la conductividad porque afectan la electrocinética).

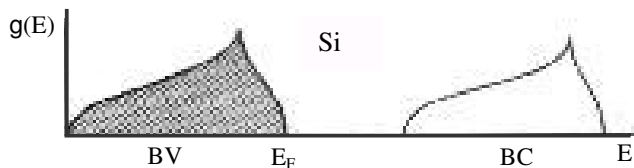
Se denomina semiconductor intrínseco al sólido que presenta esta característica en sus bandas de conducción, es decir, sus bandas de energía permitida son próximas y la banda prohibida es estrecha. En esos casos es posible por excitación suave el pasaje de un pequeño número de electrones (los de máximo nivel energético dentro de la banda ocupada) a la banda de conducción, y a la vez, el pasaje de los de energía alta, a esos niveles que quedaron desocupados en la banda de valencia.

De todos modos, el número de electrones que efectivamente producen la conducción eléctrica es mucho menor que en los conductores.



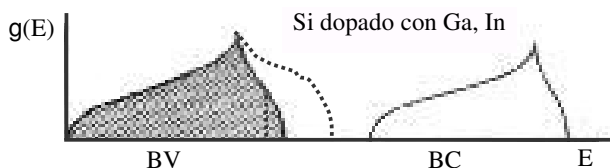
Se denomina semiconductor extrínsecos a aquellos sólidos que requieren un tratamiento químico para que sus bandas de valencia y conducción se acerquen y estrechen adecuadamente la banda prohibida. Este fenómeno se logra incorporando al sólido impurezas en forma controlada y en nano proporciones (doping), de modo que aparecen nuevos niveles energéticos en las bandas, los que acercan las bandas permitidas.

Ejemplo: el Si se obtiene ultrapuro por refinación zonal, y en esas condiciones es un aislador perfecto, en el cual es imposible generar conductividad.





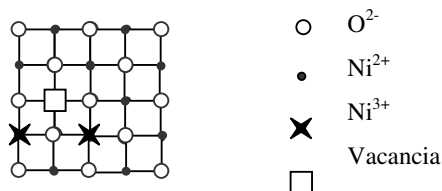
Pero si se sustituye un número controlado de átomos de Si por átomos del grupo anterior (grupo 3) que tiene 3 electrones en lugar de 4, dentro de la red, se crean defectos que modifican el esquema de bandas. La banda de valencia queda no llena, y además, se expande (porque la presencia de impurezas aumenta la diferencia de energía de los orbitales atómicos (OA) que forman la banda y además afecta la simetría de la red).



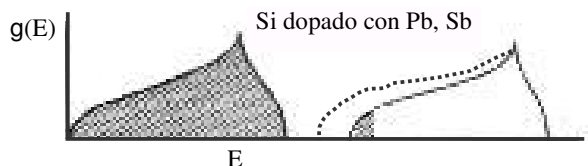
Se crean así “huecos positivos” en la red, por la deficiencia electrónica en los puntos donde el Si es sustituido por Ga o In y si consideramos que, virtualmente, esos huecos positivos pueden moverse, en sentido inverso a los electrones que realmente circulan, hay un transporte de corriente “positiva” que se genera.

Estos semiconductores disponen entonces de pocos electrones que pueden saltar dentro de la banda, pero son considerados como si fueran los huecos positivos correspondientes los que se movieran: son llamados semiconductores p.

Un cristal no estequiométrico con defecto de cationes (sustractivo) como el NiO, que tiene compensado los huecos catiónicos  $\text{Ni}^{2+}$  con posiciones ocupadas por  $\text{Ni}^{3+}$  tendrá también posibilidad de migración de huecos positivos y será semiconductor tipo p.



En el caso de que se sustituyan en una red de un elemento puro, como el Si, algunas posiciones por átomos con mayor número de electrones (P, Sb), también se deformarán las bandas, aproximándose y en este caso, la banda de valencia y en parte de la de conducción quedarán llenas y además, la banda de conducción se deformará y estrechará la banda prohibida. Este semiconductor conducirá a través de electrones y se llama semiconductor tipo n.



El mismo caso ocurrirá en un cristal iónico no estequiométrico, con posiciones intersticiales atómicas. El ejemplo es el  $\text{Zn}_{1.00033}\text{O}_{1.0}$ , en el que puede considerarse que el átomo intersticial Zn es un catión que atrapó electrones en la red siendo éste el excedente de electrones en la banda de conducción. Estos átomos de Zn pueden ceder a otros cationes  $\text{Zn}^{+2}$  de la red, de modo de comportarse como semiconductor tipo n.

**Bibliografía consultada:**

Fundamentos de la Química General e Inorgánica. H.R. Christen, Ed. Reverté (1986).

Inorganic Solids. D.M. Adams, Ed. John Wiley & Sons (1981).

Conceptos y Modelos de Química Inorgánica. B.E. Douglas y D.H. McDaniel, Ed. Reverté (1970).

Química de Sólidos. J.C.Bazán, Ed. Secretaría General de la Organización de los estados Americanos (1984).

Introducción a la Física del Estado Sólido. C. Kittel, ed. Reverté (1965).