

Ciencia de Materiales

Dr. Jorge Ibarra Rodríguez

Propiedades de los materiales

Al hablar de una “propiedad”, nos estamos refiriendo al comportamiento que presenta un material ante un estímulo.

La respuesta o comportamiento de un material depende del estímulo empleado, así como de la estructura del mismo.

Es, por lo tanto, de esperarse que la respuesta o propiedad del material se deba principalmente a la estructura del material. Pero... ¿de qué estructura estamos hablando?

Estructura

La estructura en la materia condensada consiste de un arreglo periódico de los átomos lo más compacto posible, de acuerdo a la naturaleza, valencia y tamaño, además de la interacción con su entorno.

- Diferentes tipos de estructura:
 - Estructura atómica
 - Microestructura

Origen de las propiedades

Un estímulo cualquiera tiene su efecto más directo sobre los átomos y, por tanto, su entorno. El átomo responderá al estímulo en sí mismo y al entorno. Usualmente un estímulo es una entrada de energía.

Por ejemplo, un fotón que incide sobre un átomo. Éste fotón podrá absorberse por el átomo o bien reflejarse.

Lo mismo sucede con los fonones, esfuerzos e interacción con campos magnéticos.

Por otro lado, el entorno del átomo está dado por la aplicación del campo cristalino y su orientación.

Diferentes orígenes

Si bien la respuesta primordial a un estímulo se encuentra en el átomo mismo, la interacción que éste tiene con su entorno es también de fundamental importancia.

La formación de una microestructura y el papel que tiene una comunidad de átomos determina ciertas propiedades macroscópicas. Del mismo modo la afectan las vacancias y otro tipo de defectos.

Propiedades ópticas en sólidos

El uso de láseres adquiere cada día mayor importancia, por lo que puede entenderse la emergencia de la investigación en dispositivos de estado sólido con propiedades especiales de absorción y refracción de la luz.

Existen dos casos especiales que explican las propiedades ópticas de sólidos:

- ❖ La luz se emite por un ion de impureza alojado en un sitio anfitrión.
- ❖ Las propiedades ópticas se ven influidas por los electrones deslocalizados en el sólido.

La luz y los átomos

La absorción de un fotón por parte de un átomo conlleva un cambio en su nivel energético. Los niveles de energía deben estar separados exactamente en la cantidad absorbida, además de que se deben seguir las reglas cuánticas: $\Delta s=0$, $\Delta l=\pm 1$. Por ejemplo, el átomo de sodio. El electrón en su nivel 3s cambia a 3d.

Estos electrones excitados deben regresar a su estado base. Se efectúa por medio de una emisión de un fotón (emisión espontánea), o un segundo fotón puede inducir al átomo a emitir (emisión inducida), o el átomo puede colisionar con otro átomo, cediendo energía en el proceso al otro átomo o al entorno.

En un ion libre, los orbitales de un nivel tienen la misma energía. Sin embargo, en un cristal los niveles se hibridizan. Por ejemplo, si un ion ocupa un sitio octaédrico, los niveles 3d se hibridizan en un nivel de triplete degenerado bajo (t_{2g}) y un nivel doblete degenerado alto (e_g). De modo que es posible una transición electrónica entre los mismos niveles 3d.

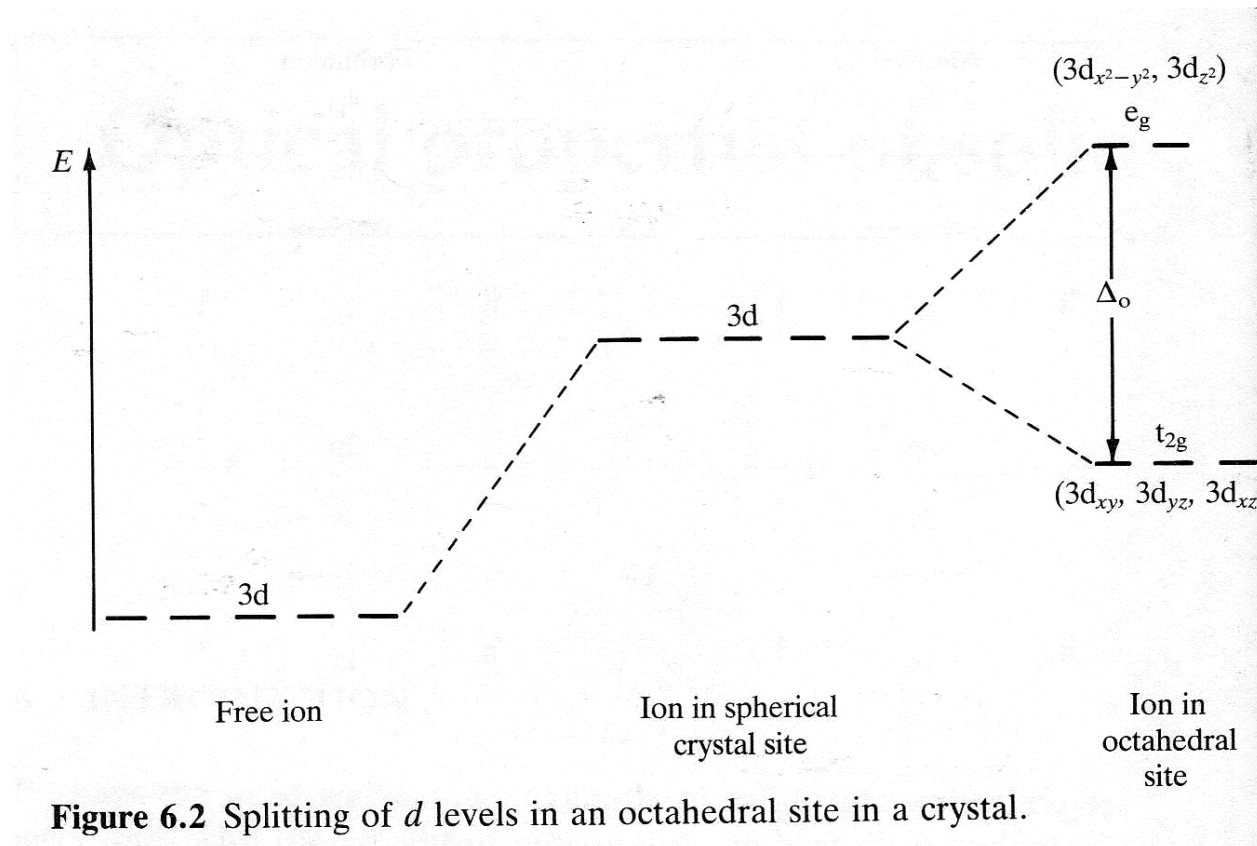


Figure 6.2 Splitting of d levels in an octahedral site in a crystal.

Alto brillo: Es la potencia concentrada en un área pequeña.

Monocromaticidad: Los láseres varían en su longitud de onda en menos del 1%.

Coherencia: Es cuando existe una relación de fase constante entre la onda en dos puntos dados. Es decir, se puede predecir el valor de la onda en otro punto, conocido el primero.

Directividad: Es la dirección de propagación de la onda. Los fotones del haz deben tener aproximadamente la misma dirección.

TIPOS DE LÁSERES

Láser iónico: Ej: láser pulsante de rubí. Tiene una cavidad resonante de rubí con caras metalizadas o de espejos. El bombeo se realiza lateralmente con una lámpara flash. En general contienen materiales sólidos con impurezas de iones activos.

Láseres de gas: En este tipo de láseres se realiza el bombeo mediante una descarga eléctrica en el gas.

Láseres de semiconductores: El bombeo se consigue en este caso por medio de una corriente eléctrica de baja tensión, a través de sólidos semiconductores.

En este caso se realiza una unión $p-n$ y se aplica una diferencia de potencial sobre la unión, produciendo una modificación de la posición relativa de ambas bandas de energía. Así, en la zona de unión, se superponen las regiones n y p , obligando a la aparición de población relativa de niveles de energía.

Láseres sintonizables: El material activo debe emitir en un rango de longitudes de onda. La selección de la longitud de onda se realiza con un elemento dispersor como un prisma o una red de difracción. Los medios activos pueden ser muy variados: disoluciones de colorantes orgánicos, zafiro, alejandrita o haluros alcalinos con centros de color.

- El láser de rubí

El rubí es Al_2O_3 con impurezas de Cr^{+3} en los sitios del aluminio. El cromo por tanto, ocupa sitios octaédricos distorsionados, por lo que los niveles $3d$ se hibridizan. El Cr^{+3} tiene 3 electrones $3d$ que ocupan orbitales paralelos en el estado base. Cuando se absorbe luz, uno de estos electrones puede subir a un nivel $3d$ de mayor energía. Para regresar al estado base, el Cr^{+3} puede emitir radiación de la misma longitud de onda, aunque existe en el rubí una transición sin radiación por la que los electrones excitados pierden algo de su energía en forma de vibración en el cristal, descendiendo a un estado intermedio. Desde este estado, el Cr^{+3} tiene pocas probabilidades de efectuar una transición, ya que implica un cambio de espín en los electrones $3d$ en estado intermedio, de modo que la población de iones en tal estado aumenta, hasta que algunos pocos empiezan a emitir un fotón de frecuencia determinada.

Esta emisión espontánea interactúa con el resto de los iones en el estado intermedio y los induce a emitir, con fotones de la misma frecuencia y dirección, viajando a través del cristal. Usando espejos se puede construir un haz de luz coherente apreciable.

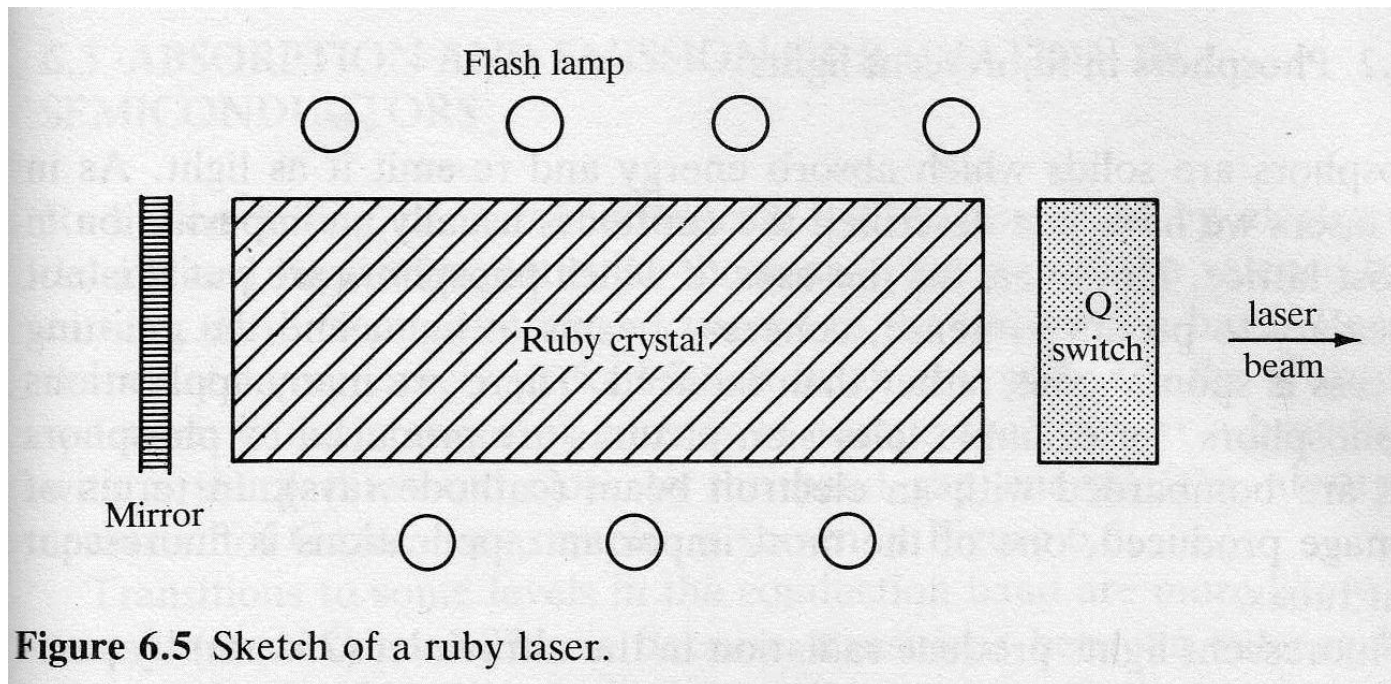


Figure 6.5 Sketch of a ruby laser.

Los parámetros que caracterizan la radiación son la frecuencia y la amplitud. Toda onda EM transporta una energía múltiplo del fotón. Esta energía está relacionada como $E = h \cdot \nu$, siendo h la constante de Planck.

Hay una relación de la intensidad de radiación I con la amplitud del campo eléctrico: $I = 1.33 \times 10^{-3} E_0^2$.

Modelo de bandas

Para los sólidos se usa una aproximación para combinar los orbitales atómicos linealmente. Ejemplo: la molécula de H_2 en que los orbitales $1s$ se combinan en fase o en desfase.

En el caso de n átomos H en cadena, habrá n orbitales moleculares. Al aumentar el número de átomos, la interacción entre orbitales moleculares se hace más compleja, ocasionando que cada orbital tenga diferente energía (nivel). Esta dispersión de los niveles es muy pequeña para notarse en cadenas largas.

2-1.

En el caso de un cristal, la separación entre niveles de energía es mínima, pareciendo una variación continua de energía o **banda de energía**.

En moléculas pequeñas, mientras mayor sea la superposición de orbitales, mayor será la diferencia entre niveles de energía y, por tanto, la dispersión de los niveles (**anchura de banda**).

Los electrones disponibles se arreglan en estos niveles de energía. Cada orbital puede acomodar 2 electrones, por lo que si hay n orbitales, se necesitan $2n$ electrones para llenar la banda.

El nivel ocupado más elevado a 0 K es conocido como el **nivel de Fermi**. Por encima de 0 K, algunos electrones saltarán a niveles mayores al de Fermi

semiconductores

Algunos elementos tienen coordinación tetraédrica en sus enlaces debido a la superposición de las bandas s/p que forman dos bandas que pueden acomodar $4n$ electrones, aunque los orbitales son todos iguales.

En este caso, todos los electrones están en niveles de enlace y los orbitales sp se unen para formar esta coordinación.

Fig. 2-8 Smart & moore

La hibridización de los orbitales sp produce una dispersión muy compacta de las bandas de energía para los semiconductores. Para los metales, una elevada dispersión ocasiona que los orbitales sp estén distribuidos uniformemente sin una separación aparente. La separación de estos niveles de energía es conocida como ***separación de las bandas*** o ***“band gap”***.

El Si y Ge tienen la banda de valencia completamente llena y se esperaría que fueran aislantes; sin embargo, son semiconductores.

La conductividad de los metales disminuye con la temperatura.

La conductividad de los semiconductores intrínsecos aumenta con la temperatura, ya que los electrones son promovidos a la banda sp más alta.

Semiconductores dopados

Puede aumentarse la conductividad de algunos semiconductores introduciendo una impureza de muy baja concentración.

Un semiconductor dopado con un elemento con menor número de electrones de valencia se conoce como ***semiconductor tipo p*** debido a la deficiencia de electrones que ocasiona en la banda de bajo nivel (valencia). Si se dopa con un elemento con mayor número de electrones de valencia, los de exceso se promueven fácilmente a la banda de alto nivel (conducción) y es un ***semiconductor tipo n***.

Fig 2-10

Para los compuestos, el carácter iónico va disminuyendo al aproximar los elementos de grupos más al centro de la tabla periódica, desde los del tipo AgCl, hacia grupos más próximos como CdTe, ZnS, GaSb, InAs, InP, dando como resultado un carácter semiconductor en el compuesto. Estos semiconductores se conocen según el grupo de los elementos combinados (II/VI, III/V).

En otro tipo de compuestos, la interacción de electrones en orbitales de tipo *d* en los enlaces ocasiona la contracción de los mismos, por lo que la banda es más estrecha. Una contracción de orbitales significa mayor repulsión entre electrones y su localización específica, por lo que se muestra el comportamiento semiconductor.

Compuestos no estequiométricos

Un compuesto no estequiométrico es aquél que guarda una relación atómica de los componentes que no es un entero. Es más común de lo que se piensa.

Los compuestos covalentes se asumen que tienen composición fija. Los compuestos iónicos usualmente son estequiométricos, aunque es posible convertirlos al añadir una impureza. Lo mismo puede ocurrir si el compuesto contiene elementos con valencia variable. El cambio en el número de iones de este elemento puede compensar una variación de carga.

FeO tiene la estructura de sal de roca. Los análisis químicos indican que es no estequiométrico con deficiencia de Fe. La deficiencia de hierro puede producirse por dos vías. Puede haber vacancias de hierro (Fe_{1-x}O), o puede haber un exceso de oxígeno intersticial (FeO_{1+x}). Para saber cuál es el tipo obtenido, debe medirse la densidad y compararla con la teórica.

La ley de Vegard establece que para los compuestos estequiométricos el tamaño de la celda unitaria varía levemente con la composición, aunque se mantiene la simetría.

La deficiencia de hierro debe compensarse eléctricamente por dos medios: oxidando algunos iones Fe^{+2} o reduciendo algunos iones oxígeno. Se requiere menos energía para el primer caso.

Por cada vacancia de Fe^{+2} deben oxidarse dos cationes. Esto significa que por cada vacancia, deben haber dos sitios vecinos alojando Fe^{+3} . La interacción electrostática de estos sitios lleva a la creación de agregados o regiones en donde los defectos se agrupan formando una estructura ordenada. A esta región se le llama “**clúster**”. En el caso del FeO , el ordenamiento de los defectos produce una estructura parecida a la del Fe_3O_4 .

TiO

TiO_{1.00} tiene la estructura de NaCl pero con los sitios de oxígeno desordenados por las vacantes. Por ende, al ordenarse.

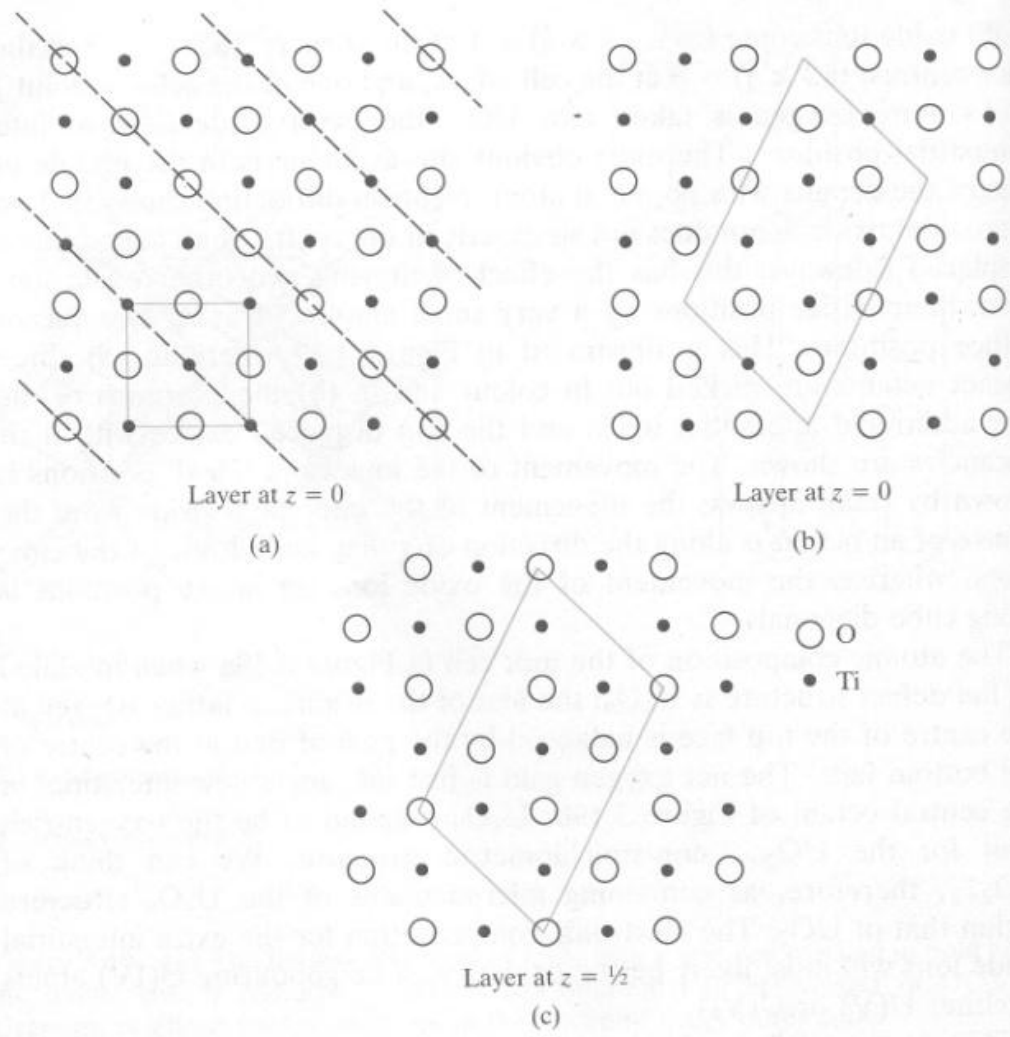


Figure 3.20 Layers parallel to the horizontal planes of Figure 1.20. (a) The hypothetical TiO structure of the NaCl type shown in Figure 1.20; the line of intersection of every third vertical diagonal plane is marked by a dashed coloured line. (b) The same plane in the observed structure of TiO; every alternate atom is removed along the diagonal lines in (a). (c) The plane directly beneath the layer in (b); again, every alternate atom is removed along the cuts made by the planes whose intersection lines are shown in (a). In (b) and (c), the cross-section of a monoclinic unit cell is indicated.

Como resultado se forma una estructura de tipo NaCl, pero con los sitios de oxígeno desordenados por las vacantes.

ky
án

en la
esto se le

El menor contenido y la interacción atómicos, ocasionan una contracción en los parámetros de celda, por lo que se produce una interacción entre los orbitales 3d del titanio y consecuentemente conducción electrónica.

Los fenómenos de fotocromismo en materiales inorgánicos pueden ser debidos a 3 diferentes procesos:

- ❑ Procesos de excitación para la formación de pares electrón-hueco
- ❑ Formación de centros de color por entrapamiento de portadores libres
- ❑ Blanqueamiento de centros de color por procesos de recombinación.

- Los fotones son los causantes de varios fenómenos ópticos cuando interactúan con la estructura electrónica o cristalina de un material. Cuando hay una interacción con los electrones de valencia puede ocurrir la absorción o la reflexión. Si no existe interacción con éstos, se da la transmisión.

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

REFRACCIÓN

Al interactuar un fotón con el material polarizado, aquél pierde parte de su energía.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}$$

El índice de refracción está dado por

$$n = \frac{c_0}{c} = \frac{\lambda_{vacío}}{\lambda} = \frac{\text{sen}\theta_i}{\text{sen}\theta_t}$$

$$n^* = n(1 - i\kappa)$$

El índice de absorción de un material se define como

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi n}$$

La ley de Snell establece la relación de cambio de un haz difractado cuando cambia de medio

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen}\theta_i}{\text{sen}\theta_t}$$

Cuando un material se polariza fácilmente, interactúa en mayor cantidad con los fotones por medio de su estructura electrónica; esto significa que la polarización electrónica controla el índice de refracción de los materiales. Para materiales no ferromagnéticos ni ferrimagnéticos:

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{\mu_0\varepsilon_0}} \cong \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = \sqrt{k_\infty}$$

Reflexión

En los metales la radiación excita los electrones. Si los fotones se absorbieran completamente, el metal se vería negro. Sin embargo, existen metales con brillo característico, ya que al regresar los electrones a su estado inicial, se emiten de manera inmediata fotones de longitud de onda casi idéntica. Esto se conoce como la **reflexión**.

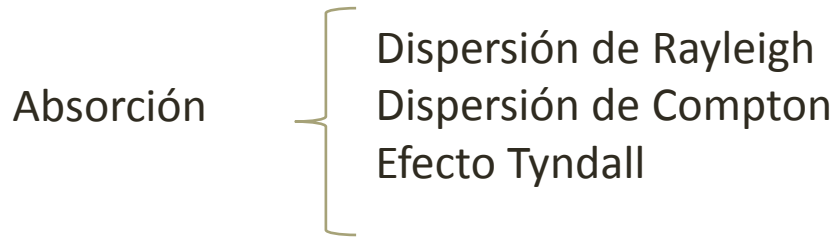
$$R = \left(\frac{n - n_i}{n + n_i} \right)^2$$

El valor de R depende del ángulo de incidencia. En los metales está entre 0.9-0.95, mientras que en los vidrios está alrededor de 0.5.

absorción

La fracción de energía que no se refleja es absorbida o transmitida a través de un material. Por su parte, la absorción está relacionada con el espesor del material y la interacción entre los fotones y la estructura del material.

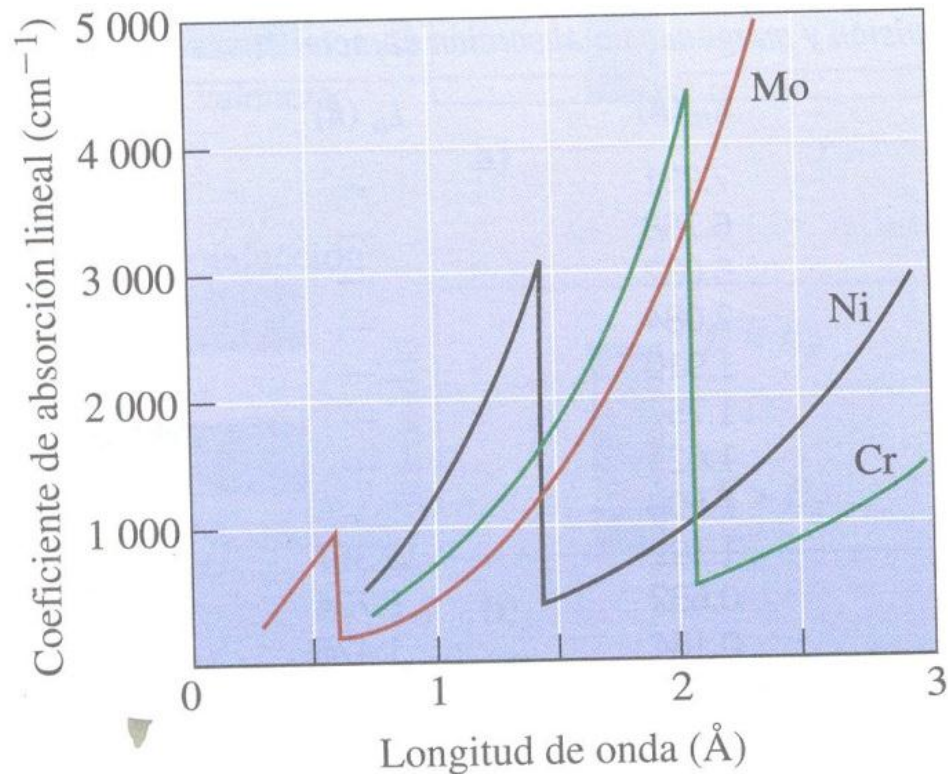
$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$



La dispersión de Rayleigh es una dispersión elástica de los fotones, al interactuar los fotones con los electrones que giran alrededor de la órbita de los átomos, por lo que los fotones son desviados sin cambio en su energía.

El efecto Tyndall es el efecto de dispersión por partículas mucho más grandes que la longitud de onda de la luz, contrario a la dispersión de Rayleigh.

La dispersión de Compton ocurre cuando un fotón interactúa con un electrón, perdiendo parte de su energía y esto ocasiona que la longitud de onda del fotón cambie. Es una dispersión inelástica.



Transmisión

Si la intensidad incidente es I_0 , entonces la pérdida debida a reflexión en la cara anterior de los materiales es $I_0 R$. La fracción que penetra es $(1-R)I_0$.

Una parte del haz se pierde por absorción. La intensidad después de pasar por el material es $I = (1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$

Antes de que el haz salga del material ocurre reflexión. Esta parte es:

$$I_r = R(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$$

Finalmente la parte transmitida por completo es

$$I_t = (1-R)^2 I_0 \exp(-\alpha x)$$

La intensidad del haz transmitido depende de la longitud de onda de los fotones incidentes.

En los metales cualquier fotón es capaz de excitar los electrones del material, para ser absorbido. Por lo tanto, todos los metales son opacos aún a espesores muy pequeños.

Los dieléctricos tienen bandas de energía muy anchas, por lo que no ocurre absorción.

En el caso de semiconductores intrínsecos, la absorción se da cuando los fotones tienen energías más elevadas que la banda de energía prohibida E_g . Con fotones con energías menores se da la transmisión.

Por tanto, los semiconductores son opacos a la radiación de longitud de onda corta pero transparentes a fotones de longitud de onda larga.

La intensidad del haz transmitido también depende de las características microestructurales.

Absorción y emisión de radiación

En los semiconductores la radiación se absorbe por electrones ubicados en bandas deslocalizadas.

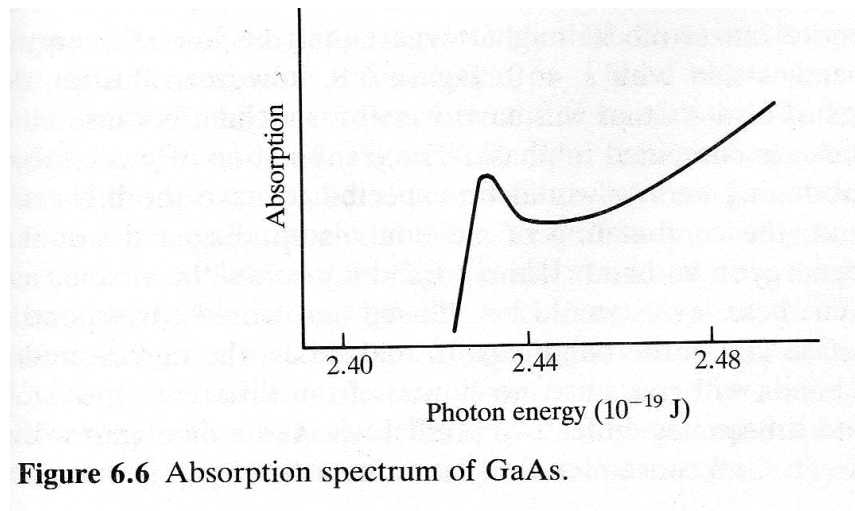
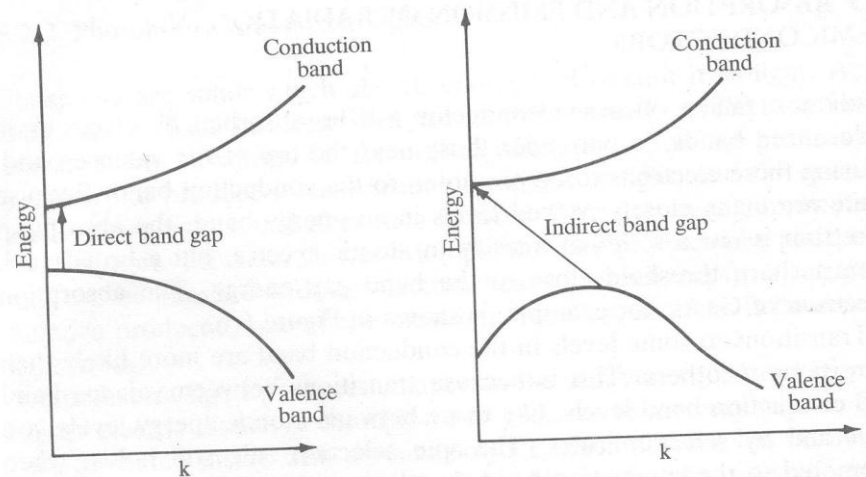


Figure 6.6 Absorption spectrum of GaAs.

Al ser promovido a la banda de conducción, un electrón mantiene su espín. Al absorber o emitir energía tampoco cambia su momentum (vector de onda).

En algunos sólidos las bandas de valencia y de conducción tienen los mismos valores de vector de onda en ciertas regiones. Esto permite que la transición sea posible a través de la barrera de energía. Estos sólidos se conocen como de *salto de barrera directo*.

En algunos casos no existe esta condición y el semiconductor es conocido como de *salto de barrera indirecto*. En este caso, un electrón en el fondo de la banda de conducción tiene una pequeña probabilidad de emitir un fotón y regresar a la parte superior de la banda de valencia.



Estas transiciones son responsables de la apariencia en algunos semiconductores. La probabilidad de un fotón de ser absorbido es muy alta, principalmente en la superficie. Estos fotones se reemiten luego en direcciones aleatorias sucesivamente. El efecto neto es que la mayor parte se refleja, y si la superficie es regular, da una apariencia brillante.

Muchos metales tienen grandes transiciones entre la banda de conducción y una banda de mayor energía, lo que produce su brillo característico. Otros tienen su transición en el rango del infrarrojo (W, Zn), por lo que parecen opacos. El Au y Cu tienen fuertes bandas de absorción gracias a orbitales d llenos, que se excitan a niveles sp . Debido a que el orbital d está muy por debajo del nivel de Fermi, la reflectividad queda en el rango del amarillo mientras que el azul y verde se absorben menos.

Los aislantes tienen una transición en el rango del ultravioleta y aparecen incoloros.

Diodos emisores de luz (led)

Son el inverso de las celdas fotovoltaicas en las que se usa la luz para producir un voltaje. En los LED se aplica un voltaje sobre una unión $p-n$ para producir luz. El voltaje se aplica en dirección de la unión p de modo que los electrones fluyen hacia éste. Si un electrón en la banda de conducción del tipo n viaja y cae en una vacancia en la banda de valencia del tipo p , emitirá un fotón en el proceso.

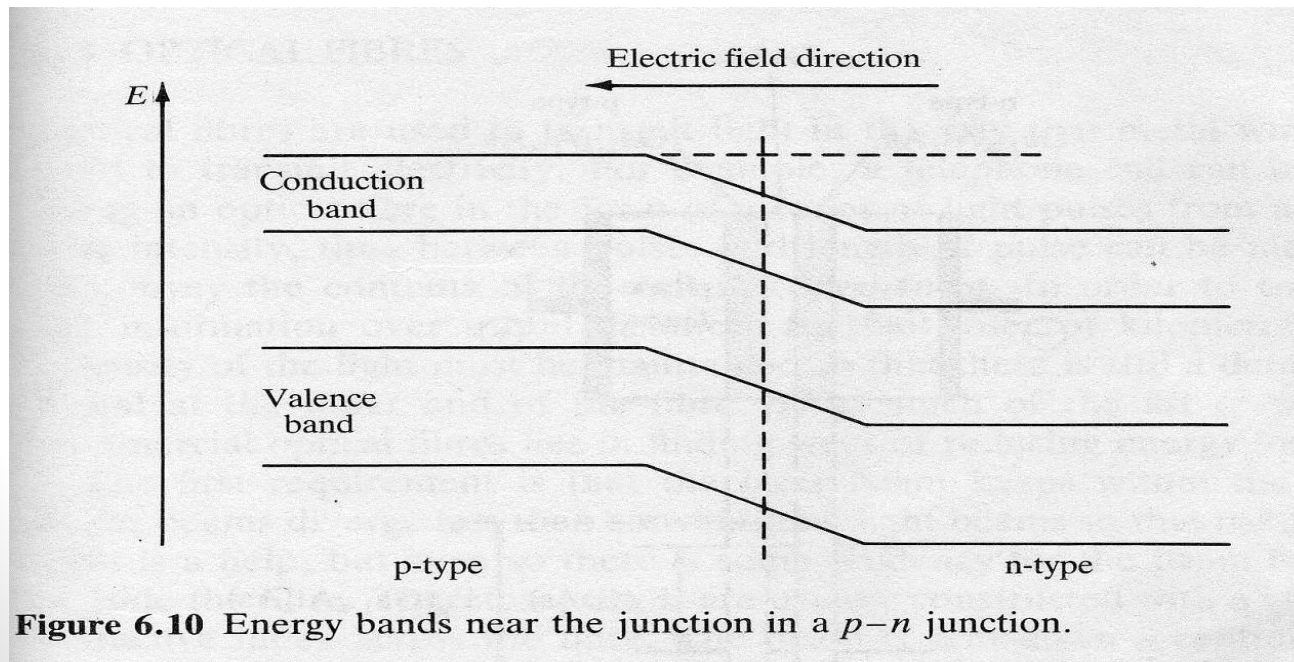


Figure 6.10 Energy bands near the junction in a $p-n$ junction.

Fibras ópticas

Puede realizarse una llamada telefónica a través de una fibra óptica como una serie de pulsos láser, por lo que es necesario reducir las pérdidas de energía. La fibra óptica consiste de un núcleo rodeado de un material con menor índice de refracción para mantener el haz dentro de la fibra. Por otro lado, la radiación empleada en las fibras es de tipo infrarrojo, debido a la menor dispersión que se produce.

La absorción es otro problema importante que se resuelve con la pureza del material empleado. En ella también influye la absorción por vibraciones moleculares.

Centros de color

En Alemania se descubrió que algunos haluros alcalinos se coloreaban al ser irradiados con rayos X. El color se asoció con un defecto llamado Farbenzentre (centro F). Este color es particular del cristal anfitrión.

El metal alcalino en exceso difunde en el cristal y se aloja en sitios catiónicos. Esto crea sitios aniónicos vacantes y como consecuencia, se crea un par catión-vacancia aniónica, con un electrón atrapado en ella. Por tanto, el centro de color es característico del electrón atrapado en la vacancia aniónica.

Existen otro tipo de centros de color: el centro H se forma calentando Cl_2 en presencia de NaCl, formando un anión $[\text{Cl}_2]^-$, el cual ocupa un sitio aniónico.

blanqueado

Los centros de color pueden ser “blanqueados” iluminando el material con luz de longitudes de onda dentro de la banda de absorción inducida o por calentamiento.

Si el estado excitado de un centro de color está dentro o cerca de la banda de conducción, es fácil liberar el electrón del defecto proporcionándole la energía necesaria. El electrón libre puede volver a ser atrapado o interactuar con un hueco.

Si hay una banda “prohibida” demasiado grande, el electrón no podrá liberarse y es necesario aumentar la temperatura para el blanqueamiento. La probabilidad de ionización térmica del centro se da por $S \cdot \exp(-E_t/kT)$, siendo E_t la energía de activación del proceso, T la temperatura y S el factor de frecuencia.

Resumiendo, cuando un fotón se absorbe por un sólido se da por medio de varios procesos fotocromicos que pueden ser:

- ❑ Creación de un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia con salto directo o indirecto.
- ❑ La formación de pares electrón-hueco que se mueven por el cristal y transportan energía.
- ❑ Excitaciones características de los constituyentes del cristal con orbitales parcialmente llenos.
- ❑ Excitaciones que involucran imperfecciones atómicas que producen estados localizados dentro de la banda prohibida.